Série A, N° 2237
N° d'ordre :
3108

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SUZANNE DUBOIS

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES DU GLYCOCOLLE DES SELS D'ARGENT ET DE MERCURE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Mars 1948 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL ..... *Président.*
JOB ..... } *Examinateurs*
AUDUBERT ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543514_0048

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du candidat : **DUBOIS.**
Prénom : **Suzanne.**

Date de la soutenance : 16 mars 1948.
Numéro d'ordre : 3108.

DUBOIS (Suzanne). — Contribution à l'étude des complexes du glycocolle des sels d'argent et de mercure. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 46 p., 18 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2237, N° 3108.

DUBOIS (Suzanne). — Contribution à l'étude des complexes du glycocolle des sels d'argent et de mercure. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 46 p., 18 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2237, N° 3108.

DUBOIS (Suzanne). — Contribution à l'étude des complexes du glycocolle des sels d'argent et de mercure. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 46 p., 18 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2237, N° 3108.

DUBOIS (Suzanne). — Contribution à l'étude des complexes du glycocolle des sels d'argent et de mercure. *Paris,* Masson, 1949. In-8°, 46 p., 18 fig.

Thèse Sc. Phys., Paris, 1948. Serie A, 2237, N° 3108.

Série A, n° 2237
N° d'ordre :
3108

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SUZANNE **DUBOIS**

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES DU GLYCOCOLLE DES SELS D'ARGENT ET DE MERCURE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 Mars 1948 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL .... *Président.*
JOB ....
AUDUBERT ..... } *Examinateurs*

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions, et Topologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....		Chimie (P.C B.).
P. DRACH		Zoologie.
KASTLER		Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER.....	T	Chimie-physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P.C.B.)
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND.....		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS		Evolution des êtres organisés.
SOLFILLET.....		Physique.
FORTIER		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie Biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivité.
JANET.....		Mathématiques générales.
PEUT.....	T	Biologie maritime.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....		Biologie animale (P.C.B.).
EICHORN.....		Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B).
LAVAL.....		Physique (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS....		Chimie-Physique
THELLIER.....		Physique du Globe.
AUDUBERT		Electrochimie.
L'HÉRITIER.....		Génétique.
PONCIN		Mécanique des fluides.

Secrétaire..... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAITRE

Monsieur le professeur JOB

Hommage de sincère reconnaissance
et de respectueux attachement.

A MES PARENTS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES DU GLYCOCOLLE DES SELS D'ARGENT ET DE MERCURE

Par Suzanne DUBOIS

INTRODUCTION

Les acides aminés sont des corps amphotères à cause de la double présence des groupements fonctionnels antagonistes CO_2H et NH_2.

Grâce à leur fonction acide, ils peuvent donner des sels avec les oxydes minéraux, des éthers-sels avec les alcools; tandis que par leur fonction aminée ils jouissent des réactions spécifiques des amines alipathiques, formant par exemple des sels avec les acides.

Dès 1912, Pfeiffer et ses collaborateurs (1) ont étudié l'action des sels neutres sur les amino-acides, laquelle se manifeste par des modifications des propriétés physiques de l'ampholyte en particulier au point de vue de la solubilité, du point de congélation et du pouvoir rotatoire. Ainsi la solubilité du glycocolle ou glycine dans l'eau est augmentée par addition de chlorure de lithium, tandis que la présence respective de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium n'a que peu d'action sur cette solubilité, ou la fait décroître.

Quant à la leucine, elle voit sa solubilité diminuée par addition de ces deux derniers sels neutres. Des mesures de solubilité, on a pu conclure que cette dernière décroît quand a (somme des rayons de l'ion dipolaire et de l'halogénure alcalin) augmente.

Des combinaisons moléculaires cristallisées ont été isolées : ce sont des composés d'addition d'une molécule de sel neutre (halogénure alcalin ou alcalino-terreux) à une, deux, trois ou quatre molécules d'amino-acide.

Avec les métaux alcalins et alcalino-terreux, les acides aminés donnent de véritables sels, électrolytiquement dissociables, tandis

qu'avec Cu, Co, Ni, Cr, Pt, ils formeraient des complexes internes cristallisés.

J'ai abordé l'étude des complexes du glycocolle, le plus simple des acides α-aminés aliphatiques, d'une part avec les sels d'argent, d'autre part avec les sels de mercure. Cette question fort peu étudiée jusqu'à présent peut, en plus de son intérêt théorique, présenter des applications thérapeutiques.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie C, à la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur Job.

Je suis heureuse de pouvoir exprimer à mon Maître ma respectueuse gratitude pour l'hospitalité qu'il m'a offerte dans son laboratoire, et surtout pour les conseils et les encouragements qu'il a bien voulu me prodiguer.

Je remercie aussi Mlle Jeanne Brigando et M. Henri Volkringer qui ont guidé mes débuts dans la recherche.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

I. — Composés du glycocolle et des sels d'argent. — Le glycocollate d'argent a été isolé dès 1841 (2), par Boussingault, qui l'a obtenu en dissolvant à chaud de l'oxyde d'argent dans une solution de glycocolle. Ce sel, qui correspond à la formule $NH_2CH_2CO_2Ag$, se sépare de la liqueur-mère par insolubilité sous forme de cristaux grenus et transparents. Il a été étudié par Horsford (3) et Kraut (4).

Boussingault (2) a aussi obtenu la combinaison moléculaire cristallisée NO_3Ag, $NH_2CH_2CO_2H$: il opère par dissolution, soit de l'oxyde d'argent dans le nitrate de glycocolle, soit du glycocollate d'argent dans l'acide nitrique, soit du glycocolle dans le nitrate d'argent.

Près d'un siècle plus tard, les travaux de Pawelka (5) ont fait entrevoir, entre la glycine et le nitrate d'argent, la formation d'un sel complexe, correspondant à la formule $(AgR_2)NO_3$ ou R désigne une molécule de glycocolle. Il n'y aurait complexe qu'après neutralisation de la fonction acide de l'acide aminé. Mais les mesures de Pawelka, peu nombreuses, ne donnent pas des résultats bien constants.

Mapara et Patel (6) ont mis en évidence l'action de la glycine et de l'alanine sur les sels insolubles d'argent et de plomb. Ils ont étudié la quantité d'amino-acide nécessaire pour empêcher la précipitation des halogénures et chromates d'argent et de plomb, formés par action de KBr, KCl, KI et CrO_4K_2 sur des solutions de nitrate de ces métaux. On peut expliquer les phénomènes en supposant que le sel insoluble se dissout dans le glycinate ou l'alaninate de potassium avec formation d'un complexe soluble.

Plus récemment encore, Keefer et Reiber (7) ont étudié la solubilité de l'iodate d'argent et de l'iodate de plomb dans des solutions d'alanine et de glycocolle. Les courbes du logarithme de la solubilité du sel en fonction de la molarité de l'acide présentent des pentes anormales qu'ils imputent à la formation de complexes.

II. — Composés du glycocolle et des sels de mercure. — En 1852, Dessaignes (8) a préparé le glycocollate de mercure en dissolvant l'oxyde mercurique dans une solution aqueuse de glycine légère-

ment chauffée. Le sel, de formule $(NH_2CH_2CO_2)_2Hg$, se dépose durant le refroidissement en petits cristaux agglomérés.

Ley et Kissel (9) l'ont étudié et l'ont écrit sous la forme suivante

$$\frac{Hg}{2} \cdot \begin{matrix} NH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ O \text{---} CO \end{matrix}$$

car son comportement chimique met en évidence la liaison Hg — N.

En faisant agir de l'eau de chaux sur le glycocollate de mercure, Bernardi (10) a isolé un autre composé cristallin, assez stable, qui se formerait selon la réaction :

$$\begin{pmatrix} CH_2 - NH_2 \\ | \\ COO \end{pmatrix}_2 Hg + Ca(OH)_2 = \begin{matrix} CH_2 - NH \\ | \quad\quad \diagdown \\ COO \quad\quad\quad Hg \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CH_2 - NH \text{---} Ca \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad COO \end{matrix} + 2H_2O.$$

Bernardi a aussi obtenu une combinaison moléculaire anhydre du glycocollate de mercure et du sulfate mercurique qui correspond à la formule :

$$(NH_2CH_2CO_2)_2Hg, SO_4Hg.$$

Ce composé cristallisé se sépare pendant le refroidissement d'une solution de glycocollate de mercure qui a dissous un peu de sulfate mercurique à l'ébullition.

Carl Neuberg et Jean Kerb (11), après avoir neutralisé la fonction acide du glycocolle par du carbonate de sodium, l'on fait réagir sur l'acétate mercurique. Le précipité formé correspond à la formule

$$\begin{matrix} CH_2 - COO \\ | \quad\quad\quad \diagdown \\ NH - COO \quad\quad Hg, HgO. \end{matrix}$$

Bradford Vickery et William G. Gordon (12) ont trouvé que le chlorure mercurique peut donner un précipité complexe avec des solutions d'acides aminés, en présence d'un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux : LiOH, NaOH, $Ba(OH)_2$. Ce précipité qui contient Hg, Cl, N et le métal de la base, ne paraît toutefois pas constituer une substance homogène.

Plus récemment encore, Haarmann (13) a mis en évidence la formation, en milieu alcalin, de sels complexes entre les acides aminés et les sels d'argent, les acides aminés et les sels de mercure. Ainsi, chaque molécule de glycocolle ou d'un amino-acide simple fixerait quatre équivalents de mercure liés de façon lâche, mais chaque molécule d'histidine et de cystine serait liée respectivement à huit et

six équivalents de mercure, les liaisons seraient alors en partie lâches, en parties solides.

L'étude assez fragmentaire de ces complexes donne néanmoins quelques résultats intéressants, et demande à être poursuivie systématiquement. L'alcalinité du milieu paraît être un facteur très favorable à la formation des complexes du glycocolle des sels d'argent et de mercure, ce qui permettra d'orienter utilement les recherches ultérieures. Celles-ci ont été poursuivies par des méthodes physico-chimiques d'investigation des complexes en solution.

CHAPITRE II

INFLUENCE DU pH SUR LA FORMATION DES COMPLEXES DU GLYCOCOLLE DES SELS D'ARGENT ET DE MERCURE

I. — Introduction

Dans la formation de composés minéraux, les deux groupements fonctionnels des acides aminés peuvent agir séparément ou simultanément. En effet, le métal peut être lié soit à l'azote du groupement aminé, soit au CO_2^- du groupement acide, soit enfin simultanément aux deux : le métal est uni par une valence principale à CO_2^- et par une valence secondaire à N, on a alors un véritable complexe interne.

Une étude de l'influence du *p*H sur la formation de ces complexes ne paraîtra pas superflue si l'on sait que les deux groupements dissociables de la molécule interviennent de façon très différente suivant l'acidité du milieu, comme je vais le rappeler.

La dissociation ionique des acides aminés — des électrolytes amphotères — a été envisagée de deux façons différentes.

Dans la théorie classique, on suppose que la molécule de glycocolle, à l'état neutre, est susceptible de donner par dissociation les ions... $NH_2CH_2COO^-$ et $^+NH_3CH_2COOH$.

On représente l'équilibre en solution acide par :

$$NH_2CH_2COOH \rightleftarrows NH_2CH_2COO^- + H^+.$$

Et en solution alcaline par :

$$NH_2CH_2COOH + H_2O \rightleftarrows {}^+NH_3CH_2COOH + OH^-.$$

Tandis que dans la théorie moderne de Bjerrum on considère la molécule, au point isoélectrique, comme presque entièrement dissociée en ions mixtes ou zwitterions $^+NH_3CH_2COO^-$.

En solution acide, l'ion mixte capte un proton :

$$^+NH_3CH_2COO^- + H^+ \rightleftarrows {}^+NH_3CH_2COOH$$

Tandis qu'en solution alcaline, on a :

$$^+NH_3CH_2COO^- + OH^- \rightleftarrows NH_2CH_2COO^- + H_2O.$$

Dans la théorie classique, l'augmentation de l'alcalinité a pour effet de permettre l'ionisation du groupe carboxylé, acide faible,

dont la dissociation ne peut se faire qu'en milieu alcalin, tandis que dans l'hypothèse de l'ion mixte, elle diminue l'ionisation du groupe aminé, le groupe carboxylé pouvant alors se combiner avec le cation de la base.

Parallèlement, dans la théorie classique, l'accroissement de l'acidité permet l'ionisation du groupe aminé, base faible, qui ne peut se dissocier qu'en milieu acide, avec l'hypothèse de Bjerrum, il diminue au contraire l'ionisation du groupement carboxylé, le groupe aminé ayant la possibilité de se combiner avec l'anion de l'acide.

Plusieurs auteurs ont montré l'influence de l'alcalinité du milieu sur la formation des complexes métalliques des amino-acides. Les travaux de Goigner, Pauli et Matula (14), plus récemment ceux de Carroll et Hubbard (15), s'accordent pour montrer que la formation de complexes entre les protéines et les sels d'argent croît avec le *p*H. On peut citer aussi le travail de Machebœuf (16), sur des combinaisons entre les protéides et le cuivre : ces complexes qui prennent naissance en milieu alcalin contiennent du sodium et du cuivre, la proportion de ces métaux dans le coaguleur protéique augmente avec l'alcalinité pour atteindre une valeur limite aux environs de *p*H = 10,3. Les recherches de Haarman (13) corroborent ces résultats, elles ont été appliquées aux protéines et aux acides aminés, elles s'accordent pour montrer l'influence des *p*H croissants sur la formation de complexes avec l'argent et le mercure. Ainsi, une molécule de glycine serait liée respectivement à 0 et 0,227 équivalents d'argent aux *p*H 5 et 10, l'alanine et la créatine se comporteraient de la même façon, tandis que les acides plus compliqués, tels que histidine, leucine et tyrosine seraient beaucoup plus actifs. De même, une molécule de glycocolle, de leucine ou d'acide glutamique fixerait 1 équivalent de mercure à *p*H = 7, et 4 équivalents à *p*H = 11. Fritz Lieben (17) a mis en évidence la formation en milieu alcalin d'un composé d'argent de la caséine. Ce complexe peut être dissocié par les acides et le métal peut être déplacé dans la chaîne peptidique par Cu, Co, Ni.

II. — Méthodes de travail

J'ai voulu mettre en évidence l'influence du *p*H sur la formation de complexes entre le glycocolle et les sels d'argent, le glycocolle et les sels de mercure. Il semble en effet probable, d'après les travaux précédemment cités, que cette formation est favorisée par une certaine alcalinité du milieu considéré. J'ai fait une étude qualitative des modifications apportées par l'acidité ou la basicité aux spectres d'absorption et aux courbes de titrage de l'acide aminé, en présence de sels neutres. Et de plus, pour les sels d'argent, il m'a été possible

de suivre, en fonction du pH, les variations de l'activité des ions Ag^+ libres, présents dans une solution de glycocolle.

Des travaux analogues ont été d'ailleurs exécutés avec d'autres métaux. Par exemple, pour différents acides aminés, additionnés d'halogénures ou de sulfate de magnésium, ou de différents halogénures alcalino-terreux (Ca, Ba, Sr), Leuthard (18) a fait les observations suivantes : l'absorption de l'ampholyte est décalée vers les courtes longueurs d'onde quand le sel neutre est ajouté en milieu alcalin, d'autre part, la courbe de titrage subit, elle aussi, un déplacement vers les pH plus acides, celui de la branche alcaline étant toutefois beaucoup plus important que celui de la branche acide. Il conclut à la formation de complexes entre l'acide aminé et le sel neutre.

Simms (19) a observé, lui aussi, l'action anormale du chlorure de magnésium sur le glycocolle et l'acide aspartique. D'après l'examen des courbes de titrage des acides aminés, avec et sans apport de sel neutre, il a construit les courbes $pK' = pK + a\sqrt{\mu}$ pour les fonctions acide et basique, en désignant par K' la constante de dissociation observée, par K la constante de dissociation corrigée en tenant compte de l'activité et par μ la force ionique. Il a observé que les pentes des courbes, correspondant aux fonctions antagonistes des amino-acides, s'écartent des valeurs théoriques et il en déduit que les ions n'obéissent pas à l'équation de Debye-Hückel.

Greenwald (20) a donné une explication au phénomène en supposant la formation de complexes entre l'ion Mg^{++} et l'ampholyte.

III. — Etude expérimentale

a) *Spectres d'absorption.* — J'ai ajouté du chlorure mercurique ou du nitrate d'argent à une solution contenant un excès de glycine afin que tout le métal soit complexé par l'acide aminé. J'ai fait une série de prélèvements identiques en additionnant chacun d'eux soit de soude, soit d'acide sulfurique dilué afin de réaliser toute la gamme des pH et chaque solution a été complétée à un même volume avec de l'eau. Une solution de sulfate de sodium avait été ajoutée à la solution initiale afin de maintenir la composition aussi uniforme que possible. La concentration finale du glycocolle était égale à N/20, celle du sulfate de sodium N/80 et celle du sel neutre complexé N/200.

J'ai fait les spectres d'absorption des différents échantillons dans la région ultra-violette du spectre. J'ai utilisé une lampe à hydrogène Chalonge et Lambrey et un spectrographe Hilger à optique de quartz. J'ai opéré dans des conditions semblables pour chacun des prélèvements : même épaisseur de cuve, même temps de pause, afin

d'obtenir des résultats comparables entre eux. Les enregistrements des différents spectres ont été effectués avec un microphotomètre Kipp et Zonen. Les déviations du spot du galvanomètre sont proportionnelles à la transparence de la plaque et le logarithme de cette transparence proportionnel à l'absorption du corps étudié. La courbe indiquant la transparence de la plaque en fonction du *p*H est représentée dans le cas du nitrate d'argent pour $\lambda = 0\,\mu\,2435$ et dans celui du chlorure mercurique pour $\lambda = 0\,\mu\,265$ par la *figure 1*. Elle offre dans les deux cas une succession de maxima et de minima. On peut signaler, dans le cas du chlorure mercurique, une absorption très importante de la lumière à partir de $p\mathrm{H} = 11$.

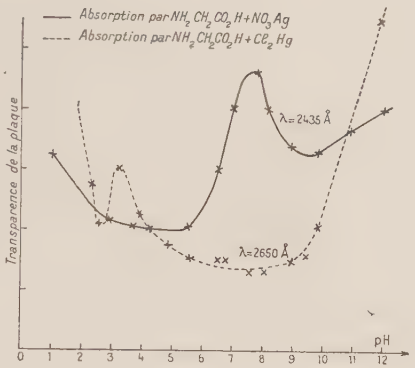

Fig. 1

Il est à noter que la glycine est transparente dans la région spectrale étudiée, quel que soit le *p*H utilisé. La *figure 1* correspond donc bien à l'absorption propre des complexes étudiés. On peut supposer que le glycocolle donne avec chacun de ces sels neutres soit un seul complexe absorbant, formé en quantité variable avec l'acidité du milieu, soit au contraire plusieurs complexes absorbants, existant à différents *p*H.

b) *Courbes de titrage.* — Ces mesures ont été effectuées avec un potentiomètre Jouan, muni d'une électrode de verre, une électrode au calomel saturé servant d'électrode de référence. Le titrage des deux fonctions antagonistes de l'ampholyte a été effectué séparément, d'une part avec $SO_4H_2(N)$ pour la fonction basique, d'autre part avec NaOH(N) pour la fonction acide. J'ai utilisé 100 cm³ d'une solution de glycine (N/100) et j'ai ajouté, à l'aide d'une microburette, le réactif, goutte à goutte, dans la solution agitée mécaniquement. J'ai tout d'abord déterminé la courbe de titrage du glycocolle (0,01N), puis celle du glycocolle (0,01N) additionné de quantités calculées de nitrate d'argent pour que le titre en NO_3Ag, soit respectivement égal à 0.02N et 0,04N, sans que toutefois celui de l'acide aminé varie. J'ai déterminé ensuite la courbe de titrage de NO_3Ag (0,04N). Pour toutes ces mesures, j'ai opéré dans des conditions semblables, en utilisant chaque fois le même volume de solution (100 cm³).

Des essais parallèles ont été faits avec des solutions de glycine (0,01N), de concentration en sublimé respectivement égale à 0,02N, et 0,04N, puis avec une solution de Cl_2Hg (0,04N).

Toutes ces courbes n'ont pu être toujours déterminées dans leur intégralité : pour une concentration donnée en sel neutre, on ne peut dépasser une certaine limite d'alcalinité, à cause de la précipitation

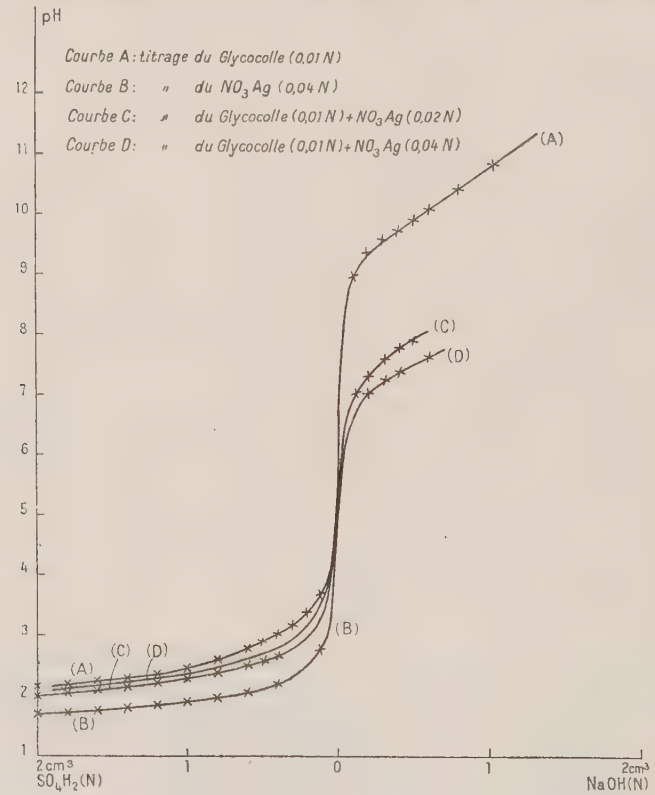

Fig. 2.

soit d'oxyde mercurique, soit d'oxyde d'argent. A *p*H égal, on doit noter que la précipitation de l'oxyde mercurique s'observe beaucoup plus tôt dans le cas de solution de chlorure mercurique pur que dans celui d'une solution de glycocolle de même titre en sublimé.

Quant à la solution de nitrate d'argent pur, seule la branche acide de sa courbe de titrage a pu être déterminée, à cause de la précipitation immédiate d'oxyde, dès l'addition des premières gouttes de NaOH.

Comme Leuthard, Simms et Greenwald, j'ai observé, en présence de sels neutres, un décalage de la courbe de titrage de l'ampholyte vers les *p*H plus faibles, toutefois la branche alcaline subit un déplacement beaucoup plus important que la branche acide.

On peut essayer d'interpréter le phénomène en supposant la for-

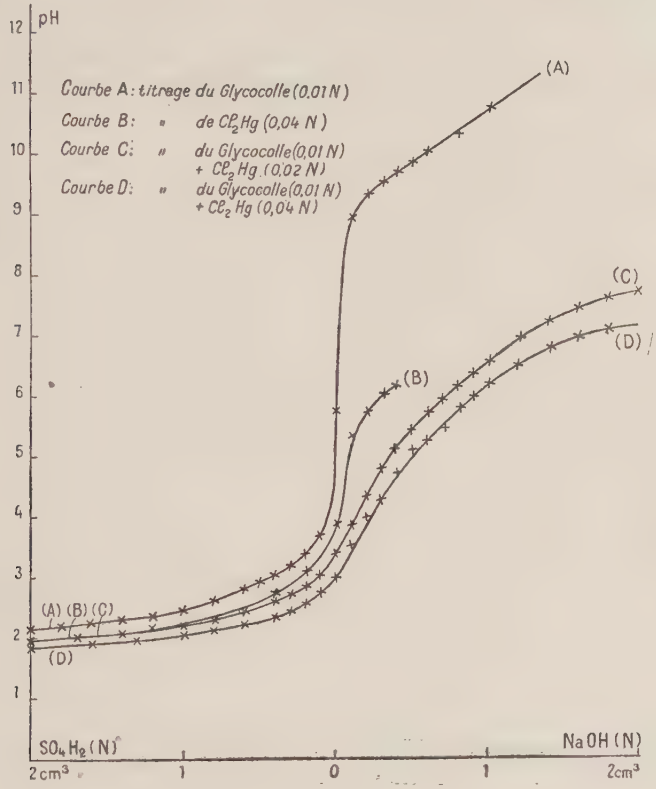

Fig. 3.

mation de sels complexes entre le glycocolle et le métal considéré. Ecrivons l'équation d'Henderson-Hasselbach :

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{sel}}{(\text{ampholyte non neutralisé})}$$

concernant la neutralisation de la fonction acide de la glycine (on a $pK_a = \frac{1}{\log K_a}$, K_a étant la constante de dissociation acide).

Le deuxième terme du second membre de l'équation précédente

verra sa valeur décroître en présence d'un cation capable de former un complexe avec l'anion de l'acide aminé. Donc, la courbe de titrage subira un décalage vers les *p*H plus acides.

La *figure 2* représente la courbe de titrage du glycocolle (0,01 N) comparée à celle du glycocolle (0,01N) additionné de NO_3Ag (0,02N et 0,04N) et à celle de NO_3Ag pur (0,04N).

La *figure 3* correspond à la courbe de titrage du glycocolle (0,01N), confrontée avec celle du glycocolle (0,01N), additionné de Cl_2Hg (0,02N et 0,04N), enfin avec celle de Cl_2Hg pur (0,04N).

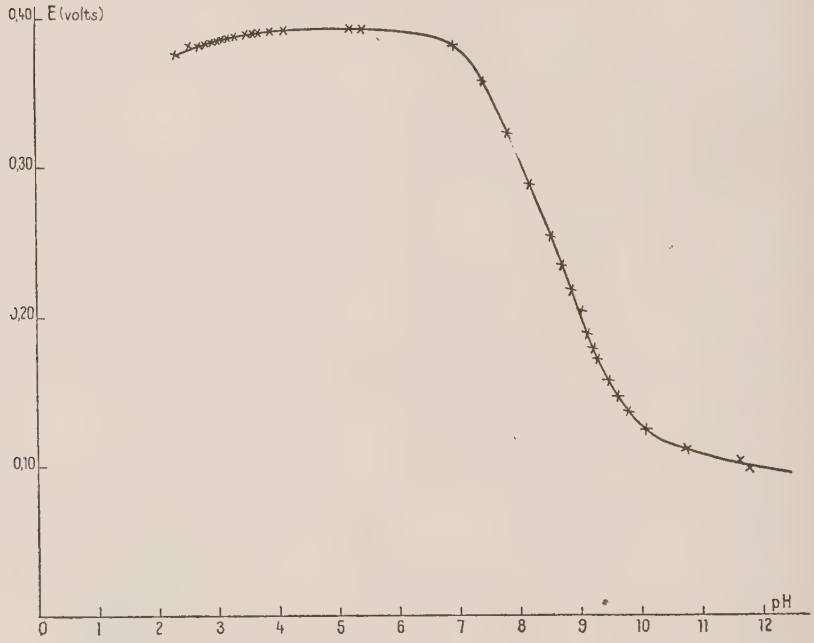

Fig. 4.

c) *Etude potentiométrique.* — J'ai mesuré les variations, avec le *p*H, de l'activité des ions Ag^+ libres, dans une solution de glycine.

J'ai utilisé un potentiomètre Chauvin et Arnoux avec un élément Weston comme pile étalon. L'activité des ions Ag^+ libres est mesurée par la f. e. m. de contact entre une électrode d'argent et la solution considérée. L'électrode, constituée ici par un gros fil d'argent, plonge dans 100 cm^3 de glycocolle (0,1N), auquel on a ajouté 2 cm^3 de nitrate d'argent (0,1N) ; on a utilisé un excès d'acide aminé afin

que le métal soit totalement complexé. On oppose à cette f. e. m. de contact, celle d'une électrode normale au calomel. Cette électrode de référence est reliée à la solution d'acide aminé par l'intermédiaire d'une solution saturée de sulfate de potassium et de deux siphons à robinet, l'un rempli de chlorure de potassium normal, l'autre de sulfate de potassium saturé.

On suit, par la méthode d'opposition, les variations de la f. e. m. quand on fait varier le *p*H de la solution. J'ai ajouté à la solution de glycocolle soit NaOH, soit SO_4H_2, afin d'obtenir toute la gamme de *p*H, et j'ai mesuré chaque fois la f. e. m. (E).

La *figure 4* indique les variations de E (c'est-à-dire de a_{Ag^+}) en fonction du *p*H. E garde une valeur sensiblement constante, en milieu acide et neutre, valeur qui correspond précisément à celle du mélange considéré (le titre en NO_3Ag de la solution est de $1{,}96.10^{-3}$). Mais à partir de *p*H = 7,5 la courbe se met à décroître pour atteindre une sorte de palier aux environs de *p*H = 11.

Une étude parallèle n'a pu être faite avec les sels mercuriques, car il est impossible de trouver une électrode convenable (une électrode de mercure réduirait les sels mercuriques en sels mercureux).

De cette étude potentiométrique, on peut conclure que l'argent est de plus en plus dissimulé, c'est-à-dire de plus en plus complexé par l'acide aminé, quand l'alcalinité croît.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES COMPLEXES DU GLYCOCOLLE ET DES SELS D'ARGENT

1. — Complexes du glycocolle et du nitrate d'argent (21)

a) *Méthode potentiométrique.* — J'ai commencé cette étude en utilisant la méthode potentiométrique. Celle-ci est en effet applicable à l'étude des complexes de l'argent, métal peu électropositif, car on peut déterminer l'activité des ions Ag^+ libres, en équilibre avec l'ion complexe, par la mesure de la f. e. m. de contact entre une électrode d'argent et la solution considérée. La méthode, mise au point par Bodländer (22), a été modifiée par P. Job (23) afin de pouvoir obtenir rapidement un grand nombre de données expérimentales. L'appareillage a déjà été décrit dans la dernière partie du chapitre précédent.

Assimilons tout d'abord les concentrations aux activités.

Soit une solution contenant G molécules de glycocolle, et A molécules de nitrate d'argent par litre. Désignons par C_{gly}, C_{Ag^+}, et Z les concentrations en glycocolle libre, en ion argent libre et en ion complexe.

La loi d'action de masse appliquée à la réaction :

$$m\mathrm{Ag}^+ + n \times \mathrm{gly} \rightleftarrows (\mathrm{Ag}_m\mathrm{gly}_n)^{m+}$$

s'écrit :

$$\mathrm{K} = \frac{\mathrm{C}_{\mathrm{Ag}^+}^m \times \mathrm{C}_{\mathrm{gly}}^n}{\mathrm{Z}} \qquad (1)$$

En supposant tout l'argent complexé et le glycocolle, qui est en excès, à l'état de molécules libres, les deux équations :

$$\mathrm{C}_{\mathrm{Ag}} + m\mathrm{Z} = \mathrm{A} \qquad (2)$$
$$\mathrm{C}_{\mathrm{gly}} + n\mathrm{Z} = \mathrm{G} \qquad (3)$$

se simplifient :

$$m\mathrm{Z} = \mathrm{A} \qquad (2') \qquad\qquad \mathrm{C}_{\mathrm{gly}} = \mathrm{G} \qquad (3')$$

On obtient finalement :

$$\frac{K}{m} = \frac{C^m_{Ag^+} \times G^n}{A} \qquad (4)$$

qui permettra de déterminer les deux coefficients de m et n.

J'ai suivi, par la méthode d'opposition, les variations de la f. e. m., quand on ajoute, avec une microburette, une solution de nitrate d'argent N/10 à 100 cm³ d'une solution de glycocolle. Cette dernière, agitée mécaniquement, est maintenue à une température voisine de 19°. On trace les courbes indiquant, pour une concentration donnée en glycocolle, les valeurs en volts de la f. e. m., en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté.

Avec des solutions de glycocolle, il n'y a pas formation de complexes, on obtient une série de courbes parallèles, presque confondues pour des concentrations en glycocolle de 0 à 2,25N (on est arrêté par la solubilité du glycocolle dans l'eau).

Tout au contraire, en neutralisant la fonction acide de l'ampholyte (1), on détermine une série de courbes parallèles qui s'étagent sur une hauteur de 0,4 v. pour des concentrations en glycocolle de 0 à N *(fig. 5)*. Pour que les coefficients d'activité des différents ions restent invariables au cours des mesures, j'ai opéré à force ionique constante ($\mu = 4{,}58$), en ajoutant un grand excès de sel neutre (NO_3Na).

Ecrivons la formule de Nernst, relative à l'eau pure, en utilisant les notations habituelles :

$$E' = E_0 + \frac{RT}{F} \operatorname{Log} a_{0_{Ag}}$$

(E_0 désignant le potentiel normal).

Relative au glycocolle, la relation précédente est de la forme :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \operatorname{Log} a_{1_{Ag}}$$

$$E' - E = e = \frac{RT}{F} \operatorname{Log} \frac{a_{0_{Ag}}}{a_{1_{Ag}}}$$

On obtient $\operatorname{Log} \frac{a_{0_{Ag}}}{a_{1_{Ag}}}$ en lisant la différence des ordonnées correspondant, pour une abscisse donnée, à l'eau pure et à la glycine. Les courbes étant parallèles, e est constant et $\operatorname{Log} \frac{a_{0_{Ag}}}{a_{1_{Ag}}}$ garde une valeur fixe le long d'une courbe correspondant à une concentration donnée en glycocolle. Mais, d'après la formule (4), nous voyons que

(1) On ajoute à cet effet une quantité calculée de soude titrée pour neutraliser la fonction acide de l'ampholyte.

$\frac{C^m_{Ag}}{A}$ reste constant quand seule varie la quantité de nitrate d'argent ajouté. On détermine donc la valeur de l'exposant m ($m = 1$) en confondant concentrations et activités.

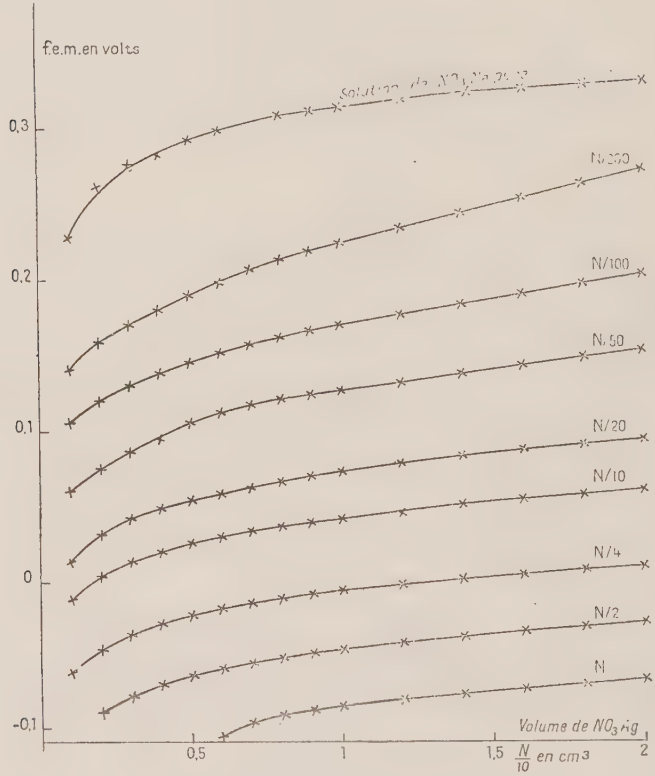

Fig. 5.

Pour calculer n, on considérera deux courbes correspondant à deux concentrations différentes en glycocolle G_1 et G_2.

On a en effet d'après la formule (4) :

$$\text{Log}\,\frac{a_{1_{Ag}}}{a_{0_{Ag}}} + n\,\text{Log}\,G_1 = \text{Log}\,\frac{a_{2_{Ag}}}{a_{0_{Ag}}} + n\,\text{Log}\,G_2$$

$$-\frac{e_1 F}{RT} + n\,\text{Log}\,G_1 = -\frac{e_2 F}{RT} + n\,\text{Log}\,G_2$$

$$\frac{(e_1 - e_2)F}{RT} = n\,\text{Log}\,\frac{G_1}{G_2}$$

ce qui permet de déterminer l'exposant n ($n = 2$).

Les valeurs calculées pour n sont comprises entre 2,10 et 2,15. Le complexe correspond donc à deux molécules de glycocollate de sodium pour une seule de nitrate d'argent et se forme suivant la réaction :

$$2NH_2CH_2CO_2Na + NO_3Ag \rightleftarrows NO_3Na + | Ag(NH_2CH_2CO_2)_2 | Na.$$

En tenant compte de la dissociation des molécules on peut écrire :

$$2NH_2CH_2CO_2^- + Ag^+ \rightleftarrows | Ag(NH_2CH_2CO_2)_2 |^-$$

Des équations (1), (2) et (3), on déduit la valeur de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[G - 2(A - C_{Ag^+})]^2 C_{Ag^+}}{A - C_{Ag^+}}$$

Cette expression peut se simplifier, car C_{Ag^+} est négligeable devant A :

$$K = \frac{(G - 2A)^2 C_{Ag^+}}{A}.$$

Les résultats sont groupés dans le tableau I correspondant, ils sont concordants et donnent pour K, constante d'équilibre du complexe $| Ag(NH_2CH_2CO_2)_2 |^-$ la valeur $1{,}78.10^{-7}$.

Dans l'équation précédente, le rapport $\frac{C_{Ag^+}}{A}$ est déterminé par des mesures d'activités, mais la différence G — 2A est connue par des mesures de concentrations. Toutefois, puisqu'on a opéré à force ionique constante, les coefficients d'activité de G et de A restent invariables au cours des mesures. La constante calculée K est donc égale à la constante vraie, mais à un facteur près.

J'ai essayé d'étudier l'influence de la force ionique sur K. J'ai opéré sur des solutions de glycocollate de sodium, N/4, N/10, N/20, N/40, et pour chaque concentration en acide aminé, j'ai fait varier la force ionique μ de la solution, en ajoutant des quantités différentes de nitrate de sodium. Les forces ioniques μ_1 et μ_2 dues au glycocollate de sodium et au nitrate de sodium s'additionnent et la force ionique de la solution $\mu = \mu_1 + \mu_2$.

μ passe par les valeurs 0,025 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,25 et μ_2 par les valeurs 0,48 ; 0,96 ; 1,92 ; 2,88. Il est donc impossible d'opérer à μ constant car si les variations de μ_1 sont négligeables pour les valeurs élevées de μ_2, elles sont importantes dans le cas contraire.

J'ai obtenu, à la température de 22°, les résultats suivants :

μ	Log K	μ	Log K	μ	Log K	μ	Log K
0,505	$\bar{7}$,22	0,985	$\bar{7}$,21	1,945	$\bar{7}$,32	2,905	$\bar{7}$,36
0,53	$\bar{7}$,26	1,01	$\bar{7}$,25	1,97	$\bar{7}$,35	2,93	$\bar{7}$,42
0,58	$\bar{7}$,17	1,06	$\bar{7}$,17	2,02	$\bar{7}$,21	2,98	$\bar{7}$,26
0,73	$\bar{7}$,23	1,21	$\bar{7}$,18	2,17	$\bar{7}$,20	3,13	$\bar{7}$,24

Il ressort de ce tableau que la constante d'équilibre K croît avec la force ionique.

TABLEAU I ($t = 19°$)

	$A \times 10^{-3}$	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	Moyenne de log K
$G = 1$.	e	0,401	0,400	0,396	0,399	0,399	0,400	0,398	0,401	
	Log K	$\bar{7}$,07	$\bar{7}$,08	$\bar{7}$,16	$\bar{7}$,10	$\bar{7}$,10	$\bar{7}$,08	$\bar{7}$,12	$\bar{7}$,10	$\bar{7}$,11
$G = \frac{1}{2}$.	e	0,358	0,359	0,357	0,359	0,359	0,360	0,359	0,359	
	Log K	$\bar{7}$,20	$\bar{7}$,18	$\bar{7}$,21	$\bar{7}$,18	$\bar{7}$,18	$\bar{7}$,17	$\bar{7}$,18	$\bar{7}$,18	$\bar{7}$,18
$G = \frac{1}{4}$.	e	0,319	0,319	0,319	0,319	0,321	0,322	0,321	0,322	
	Log K	$\bar{7}$,27	$\bar{7}$,27	$\bar{7}$,27	$\bar{7}$,27	$\bar{7}$,23	$\bar{7}$,22	$\bar{7}$,22	$\bar{7}$,21	$\bar{7}$,25
$G = \frac{1}{10}$.	e	0,274	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275	0,273	0,273	
	Log K	$\bar{7}$,25	$\bar{7}$,24	$\bar{7}$,23	$\bar{7}$,23	$\bar{7}$,23	$\bar{7}$,22	$\bar{7}$,25	$\bar{7}$,25	$\bar{7}$,24
$G = \frac{1}{20}$.	e	0,238	0,238	0,238	0,237	0,237	0,236	0,235	0,234	
	Log K	$\bar{7}$,26	$\bar{7}$,25	$\bar{7}$,24	$\bar{7}$,26	$\bar{7}$,25	$\bar{7}$,26	$\bar{7}$,27	$\bar{7}$,27	$\bar{7}$,26
$G = \frac{1}{50}$.	e	0,188	0,191	0,190	0,190	0,188	0,186	0,182	0,181	
	Log K	$\bar{7}$,28	$\bar{7}$,31	$\bar{7}$,31	$\bar{7}$,29	$\bar{7}$,29	$\bar{7}$,32	$\bar{7}$,35	$\bar{7}$,35	$\bar{7}$,31
$G = \frac{1}{100}$.	e	0,144	0,143	0,140	0,139	0,134	0,132	0,127	0,125	
	Log K	$\bar{7}$,40	$\bar{7}$,38	$\bar{7}$,39	$\bar{7}$,36	$\bar{7}$,39	$\bar{7}$,39	$\bar{7}$,41	7,39	$\bar{7}$,39
									Moyenne générale . .	$\bar{7}$,25

Pawelka (5) avait envisagé, lui aussi, la formation du complexe $[Ag(NH_2CH_2CO_2]^+$, toutefois ses mesures, peu nombreuses, ont donné pour K des valeurs assez différentes dont la moyenne $1.10,10^{-5}$

n'est pas du même ordre de grandeur que la constante précédemment calculée.

Remarque 1. — Les valeurs de K, calculées aux concentrations extrêmes, s'écartent un peu de celles très constantes obtenues aux dilutions moyennes. On peut essayer d'interpréter ces divergences par les considérations suivantes : la force ionique des solutions croît en milieu concentré, car elle est produite et par le nitrate de sodium et par le glycocollate de sodium N ou N/2 dont la concentration n'est pas négligeable, d'autre part, les courbes précédentes subissent une modification aux concentrations N/100 et N/200, elles ne sont plus parallèles et tendent vers la courbe du nitrate de sodium pur. On peut envisager la formation d'un autre complexe, aux faibles dilutions.

Remarque 2. — Une étude de nombres de transport m'a permis de corroborer les résultats précédents. J'ai effectué l'électrolyse d'une solution de glycocollate de sodium, en grand excès, par rapport au nitrate d'argent (la teneur de l'électrolyte en glycocollate et en sel d'argent étant respectivement de N/20 et N/100).

J'ai utilisé deux fils de platine comme électrodes et un tube en U, muni de deux robinets qui permettent de séparer les compartiments anodique et cathodique du compartiment médian. Après une électrolyse de 2 h. 1/4, avec un courant $i = 4$ mA, j'ai observé que, tandis que le compartiment médian gardait une composition constante, le compartiment cathodique s'appauvrissait d'une certaine quantité d'argent correspondant précisément à l'enrichissement en argent du compartiment anodique. Ceci est en accord avec l'existence du complexe d'argent sous forme d'anion.

Ayant à doser de faibles quantités d'argent, il ne m'a pas été possible d'utiliser la méthode pondérale classique, et j'ai eu recours à la méthode potentiométrique. Avec une microburette, j'ai ajouté, à la solution à doser des volumes déterminés d'une solution de IK (N/10) en opérant avec une agitation mécanique afin d'accélérer la mise en équilibre. J'ai suivi les variations de l'activité des ions Ag^+, en mesurant, après addition de chaque dixième de centimètre cube de IK, le potentiel de contact entre une électrode d'argent et la solution considérée.

Le volume des compartiments anodique et cathodique a été jaugé.

Volume du compartiment anodique, 12,7 cm^3.

Volume du compartiment cathodique, 13,5 cm^3.

S'il n'y avait pas de migration d'ions, le nombre d'atomes-gramme d'argent serait respectivement, pour chacun des compartiments, $1{,}27.10^{-4}$ et $1{,}35.10^{-4}$.

Or, d'après l'électrolyse, le nombre d'atomes-gramme d'argent dosé, dans les compartiments anodique et cathodique, est de $1{,}37.10^{-4}$ et $1{,}22.10^{-4}$.

Dans le compartiment anodique, il y a un enrichissement de :

$$1{,}37.10^{-4} - 1{,}27.10^{-4} = 0{,}10.10^{-4} \text{ atomes-gramme d'argent.}$$

Tandis que dans le compartiment cathodique, il y a un appauvrissement de :

$$1{,}22.10^{-4} - 1{,}35.10^{-4} = 0{,}13.10^{-4} \text{ atomes-gramme d'argent.}$$

b) *Méthode spectroscopique.* — Pour étudier le phénomène en milieu plus dilué, j'ai utilisé la méthode des variations continues, appliquée à l'absorption. La méthode des variations continues (24), d'un emploi très général, peut en effet être utilisée quand les autres méthodes ne sont pas applicables. En voici succinctement le principe.

Soit un complexe formé par le mélange, dans un même solvant, de deux constituants simples A et B. On prépare des mélanges, en proportions variables, de ces solutions, et on étudie les variations d'une de leurs propriétés physiques, en fonction de la composition du mélange. Souvent cette propriété passe par une valeur maximum pour une certaine composition que nous appellerons « composition maximum », ce qui permet de déterminer avec des solutions équimoléculaires la formule du complexe et avec des solutions non équimoléculaires sa stabilité.

J'ai mesuré les variations de l'absorption lumineuse en fonction de la composition du mélange. Les spectres ont été pris dans l'ultraviolet. J'ai utilisé des cuves à absorption, limitées par des lames de quartz et d'épaisseur bien calibrée. J'ai superposé sur chaque plaque photographique 15 spectres différents, obtenus en plaçant successivement, dans une même cuve, les solutions des deux constituants purs et de leurs mélanges en proportion variable. Par observation directe de la plaque, on détermine un spectrogramme, limité par une courbe tournant sa concavité vers les courtes longueurs d'onde.

La position du maximum a été fixée avec une plus grande précision par des enregistrements microphotométriques (microphotomètre Kipp et Zonen). On détermine alors pour plusieurs longueurs d'onde, assez différentes l'une de l'autre, la courbe donnant le logarithme de la transparence de la plaque, lequel est directement proportionnel à l'absorption, en fonction de la composition du mélange et on en déduit la composition maximum. Toutefois, si les absorptions des corps purs sont égales et négligeables par rapport à celles du complexe (cas d'un maximum d'absorption), il suffit d'étudier les variations de la transparence de la plaque.

Il ne m'a pas été possible d'opérer avec des solutions équimoléculaires, plus concentrées que N/100 à cause de la précipitation d'oxyde d'argent qui empêche toute mesure ; même pour la concentration N/100, le nitrate d'argent a dû être ajouté goutte à goutte dans la solution de glycocollate, agitée mécaniquement.

Avec les solutions équimoléculaires N/100, N/200, N/400, N/800, on observe un maximum d'absorption assez peu accentué, aux environs de 50 o/o, toutefois l'abscisse du maximum oscille entre les pourcentages de 45 o/o et 55 o/o en glycocollate, en fonction de la longueur d'onde utilisée.

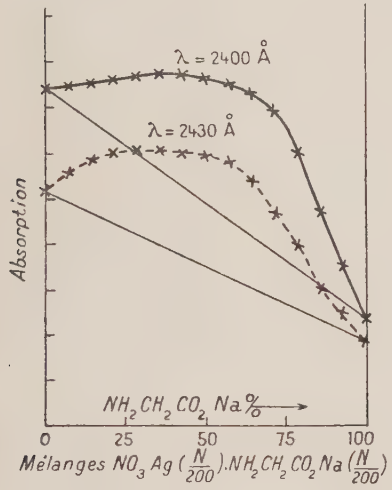

Fig. 6.

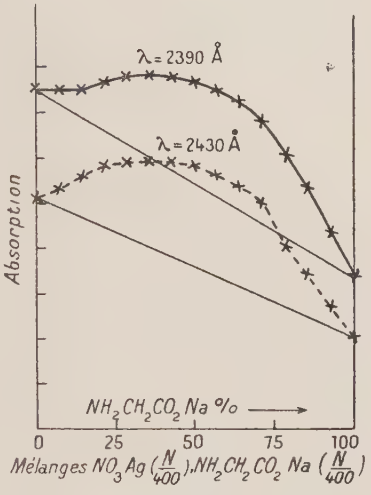

Fig. 7.

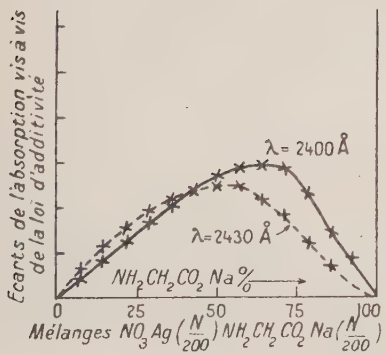

Fig. 8.

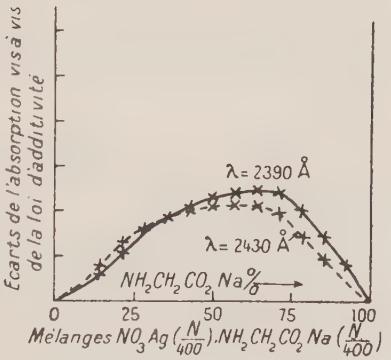

Fig. 9.

On est vraisemblablement en présence d'un mélange de complexes : un nouveau complexe correspondant à une molécule de $NH_2CH_2CO_2Na$ pour une molécule de NO_3Ag, ainsi que le complexe $|\ Ag(NH_2CH_2CO_2)_2\ |^-$ déjà étudié par la méthode potentiométrique. L'étude des solutions non équimoléculaires, qui devrait per-

mettre de mesurer la stabilité du nouveau complexe formé, indique aussi que le maximum d'absorption varie un peu avec la longueur d'onde, et corrobore les résultats précédents.

Les *figures 6 et 7* indiquent, pour deux longueurs d'onde distinctes, l'absorption de la plaque en fonction du pourcentage en glycocollate de sodium, de solutions équimoléculaires N/200 et N/400 de nitrate d'argent et de glycocollate de sodium. Les *figures 8 et 9* représentent les courbes des écarts vis-à-vis de la loi d'additivité.

En résumé, le glycocollate de sodium donne, avec le nitrate d'argent, le complexe $| Ag(NH_2CH_2CO_2)_2 |^-$ (1) et l'on a :

$$K_{(19°)} = \frac{C_{Ag^+} \times C^2_{NH_2CH_2CO_2^-}}{C_{| Ag(NH_2CH_2CO_2)_2 |^-}} = 1{,}78.10^{-7}.$$

Ce complexe, mis en évidence par la méthode potentiométrique, n'est formé qu'en présence d'un grand excès de glycocollate de sodium, tandis que par la méthode des variations continues, appliquée à l'absorption de solutions plus diluées, j'ai observé, en même temps que ce complexe, la formation d'un autre composé plus riche en argent.

c) *Etude des sels isolés.* — J'ai préparé le glycocollate d'argent en utilisant la méthode classique : on dissout des quantités équivalentes de nitrate d'argent et de glycocolle dans le moins d'eau possible, et on ajoute de l'eau de baryte saturée jusqu'à précipitation de l'oxyde d'argent. Les cristaux se séparent rapidement par insolubilité. Ce sel, très peu soluble dans l'eau — sa dissolution étant accompagnée d'une hydrolyse —, est toutefois assez soluble dans le glycocolle.

J'ai préparé la combinaison moléculaire NO_3Ag — $NH_2CH_2CO_2H$, déjà isolée par Boussingault, en évaporant, sous le vide, à température peu élevée (environ 30°), un mélange de solutions à peu près équivalentes de glycine et de nitrate d'argent. Quand le liquide est suffisamment réduit, il est filtré afin de séparer l'oxyde formé, et, durant le refroidissement, de belles aiguilles blanches se déposent dans le filtrat. Les diagrammes de Debye et Scherrer du glycocollate d'argent et de la combinaison moléculaire NO_3Ag — $NH_2CH_2CO_2H$, diffèrent entre eux et se différencient de ceux du glycocolle et du nitrate d'argent.

(1) L'atome de sodium n'est pas complexé, c'est un résultat à rapprocher des conclusions de Machebœuf et Viscontini (16) sur les combinaisons cuivre-protéine, prenant naissance en milieu alcalin. Dans ces complexes, le sodium pourrait s'éliminer facilement par dialyse, contrairement au cuivre qui subsisterait en proportion élevée.

2. — Complexes du glycocolle et du chlorure d'argent

Le chlorure d'argent est à peu près insoluble dans l'eau et dans le glycocolle, mais a une solubilité notable dans le glycocollate de sodium avec vraisemblablement formation de complexes. J'ai étudié les composés formés, en utilisant la méthode des solubilités. Cette méthode a été mise au point par Bodländer et Fittig (22) qui l'ont utilisée pour l'étude des complexes de l'ion argent et de l'ammoniac.

J'ai mesuré la solubilité S_1 du chlorure d'argent dans des solutions d'acide aminé, à différentes concentrations. Les solutions, conservées dans des flacons bouchés à l'émeri, ont été placées dans une étuve électrique, réglée à la température de 30°, à un degré près. Elles y ont été maintenues cinq mois environ et agitées à peu près chaque jour.

J'ai admis que l'équilibre était alors atteint car des prélèvements effectués après trois et cinq mois ont donné des résultats d'analyse, différant de moins de 4 o/o.

L'argent a été dosé à l'état de chlorure, on acidifie par l'acide nitrique la solution de glycocollate de sodium, saturée de chlorure d'argent, afin que tout l'halogénure précipite et le dosage est poursuivi par la méthode habituelle.

J'ai déterminé a_{Ag^+}, l'activité des ions Ag^+ libres par la mesure de la f. e. m. de contact E entre une électrode d'argent et la solution considérée.

J'ai utilisé une électrode au calomel normal comme étalon, son potentiel par rapport à l'électrode à hydrogène est de 0,284 v. à 25°.

La formule de Nernst s'écrit :

$$E + 0{,}284 \text{ v.} = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \text{Log } a_{Ag^+} \qquad (1)$$

$E_{0(30°)}$, potentiel normal, est déterminé par la mesure de la f. e. m. de contact E' d'une solution de nitrate d'argent N/100 à la température de 30°.

$$E' + 0{,}284 \text{ v.} = E_{0(30°)} + 0{,}000198 \times 303 \times \sqrt{2}$$
$$E_{0(30°)} = 0{,}429 \text{ v.} + 0{,}284 \text{ v.} + 0{,}120.$$

La relation (1) se simplifie donc :

$$E_{(30°)} = 0{,}549 \text{ v.} + 0{,}06 \log a_{Ag^+}$$

et permet de calculer a_{Ag^+}.

Pour les solutions concentrées, la dissolution est accompa-

gnée, au cours du temps, d'une importante réduction à l'état d'argent ; aussi seuls les résultats obtenus avec des solutions diluées ont-ils été considérés.

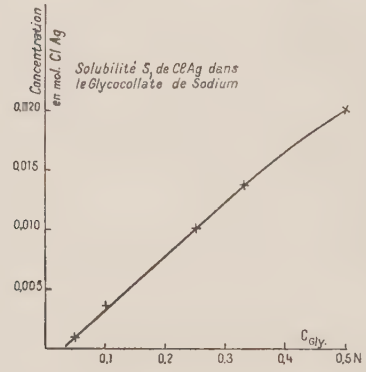

Fig. 10.

La solubilité S_1 du chlorure d'argent (en molécules de ClAg par litre), en fonction de C_{gly}, concentration de la solution de glycocollate de sodium, est représentée par la *figure 10*. La courbe est sensiblement rectiligne et passe par l'origine.

Par analogie avec le complexe Z du nitrate d'argent et du glycocolle, identifié préalablement par la méthode potentiométrique, on peut supposer la réaction :

$$m\mathrm{ClAg} + n\mathrm{NH_2CH_2CO_2Na} \rightleftarrows [\mathrm{Ag}_m(\mathrm{NH_2CH_2CO_2})_n]\mathrm{Na}_{n-m} + m\mathrm{ClNa}$$

ou en tenant compte de la dissociation des ions :

$$m\mathrm{Ag^+} + n\mathrm{NH_2CH_2CO_2^-} \rightleftarrows \{\mathrm{Ag}_m(\mathrm{NH_2CH_2CO_2})_n\}^{+m-n}.$$

Ecrivons la loi d'action de masse, appliquée à l'équilibre précédent :

$$\mathrm{K} = \frac{a^m_{\mathrm{Ag^+}} \times a^n_{\mathrm{gly}}}{a_z}.$$

D'autre part, en présence d'un excès de chlorure d'argent solide, le produit de solubilité du chlorure d'argent reste constant :

$$a_{\mathrm{Ag^+}} \times a_{\mathrm{Cl^-}} = s^2.$$

D'où :

$$\mathrm{K} = \frac{s^{2m} \times a^n_{\mathrm{gly}}}{a^m_{\mathrm{Cl^-}} \times a_z}.$$

Comme il est impossible de déterminer dans cette équation les activités correspondantes, j'ai dû assimiler les concentrations aux activités et écrire la loi d'action de masse sous la forme :

$$\mathrm{K} = \frac{s^{2m} \times \mathrm{C}^n_{\mathrm{gly}}}{\mathrm{C}^m_{\mathrm{Cl^-}} \times \mathrm{Z}} = \frac{s^{2m} \times \mathrm{C}^n_{\mathrm{gly}}}{\mathrm{C}^m_{\mathrm{Cl^-}} \times \frac{\mathrm{S}_1}{m}}.$$

Pour déterminer m, il suffit de maintenir la concentration du glycocollate de sodium invariable, en faisant varier la concentration

des ions Cl^-, et de mesurer chaque fois la solubilité S'_1 du chlorure d'argent. J'ai ajouté à cet effet des quantités connues de chlorure de potassium.

On a :

$$C_{Cl^-} = S'_1 + C_{ClK}$$

car tous les ions Cl^- de la solution proviennent d'une part des ions Cl^- correspondant à la dissolution du chlorure d'argent dans le glycocollate de sodium et d'autre part des ions Cl^- ajoutés. On doit avoir :

$$C^m_{Cl^-} \times \frac{S'_1}{m} = C^{te}.$$

L'expérience a donné les résultats suivants à la température de 30° dans le glycocollate de sodium N/4 :

C_{ClK}	0,1N	0,05N	0,025N	0,016N	0,004N
S'_1 .	$1,41.10^{-3}$	$2,26.10^{-3}$	$3,85.10^{-3}$	$5,07.10^{-3}$	$8,18.10^{-3}$
C_{Cl^-}.	0,10141	0,05226	0,02885	0,02107	0,01218

On en déduit la valeur moyenne de m ($m = 0,856$).

Pour les concentrations 0,1N et 0,004N, le calcul de m est le suivant :

$$0,994m + 2,851 = 1,914m + 2,087$$
$$0,920m = 0,764 \qquad m = 0.830.$$

Pour déterminer n, il suffit de faire varier la concentration en glycocollate de sodium de la solution. On a en effet :

$$K = \frac{s^{2m} \times C^n_{gly}}{\frac{(S_1)^{m+1}}{m}}$$

puisque la concentration des ions Cl^- correspond à la solubilité S_1 du chlorure d'argent dans le glycocollate de sodium. On doit avoir la relation :

$$\frac{C^n_{gly}}{S_1^{m+1}} = C^{te}.$$

L'expérience donne les résultats suivants à la température de 30° :

C_{gly}. .	N/2	N/3	N/4	N/10	N/20
S_1 . .	0,0199	0,0135	0,0100	0,0038	0,001855
$\frac{C_{gly}}{S_1}$.	25,1	24,7	25	26,4	26,9
E . .	0,053 v.	0,071 v.	0,077 v.	0,107 v.	0,135 v.
a_{Ag^+} .	$5,3.10^{-9}$	10^{-8}	$1,3.10^{-8}$	$4,2.10^{-8}$	$1,25.10^{-7}$

On en déduit la valeur moyenne de n ($n = 1{,}91$).

Pour les concentrations N/3 et N/20 le calcul est le suivant :

$$0{,}477n - 1{,}870\,(m+1) = 1{,}301n - 2{,}732\,(m+1)$$
$$0{,}824n = 0{,}862\,(m+1)$$
$$n = \frac{1{,}856 \times 0{,}862}{0{,}824} = 1{,}945.$$

On a donc le rapport $\frac{n}{m} = 2{,}23$.

Le complexe s'écrit $|\,Ag(NH_2CH_2CO_2)_2|^-$ comme dans l'étude potentiométrique, et l'on a :

$$K_{(30°)} = \frac{C_{Ag^+} \times C^2_{NH_2CH_2CO_2^-}}{C_{|\,Ag(NH_2CH_2CO_2)_2|^-}} = \frac{s^2 \times C^2_{gly}}{(S_1)^2}.$$

On détermine le tableau suivant à 30° :

C_{gly} .	N/2	N/3	N/4	N/10	N/20
K .	$1{,}42.10^{-7}$	$1{,}37.10^{-7}$	$1{,}41.10^{-7}$	$1{,}57.10^{-7}$	$1{,}63.10^{-7}$

Voici le détail de calcul de K pour $C_{gly} = N/2$ et en prenant la valeur $2{,}25.10^{-10}$ pour le produit de solubilité s^2 du chlorure d'argent :

$$K_{(30°)} = 2{,}25.10^{-10}(25{,}1)^2 = 1{,}42.10^{-7}.$$

3. — Complexes du glycocolle et du bromure d'argent

Le bromure d'argent, bien que moins soluble que le chlorure, a une solubilité mesurable dans le glycocollate de sodium. J'ai opéré comme précédemment, toutefois la réduction observée est beaucoup moins importante que dans le cas du chlorure. L'argent dissous a été dosé à l'état de bromure après acidification par l'acide nitrique.

La *figure 11* indique la solubilité S_2 du bromure d'argent (en molécules de BrAg par litre) en fonction de la concentration C_{gly} en glycocollate de sodium ; cette courbe est rectiligne et passe par l'origine, sa pente est beaucoup plus faible que celle de la courbe de solubilité du chlorure d'argent. Le bromure d'argent se dissout donc dans le glycocollate de sodium avec formation du complexe $|\,Ag(NH_2CH_2CO_2)_2|^-$ et l'on a :

$$K_{(30°)} = \frac{C_{Ag^+} \times C^2_{NH_2CH_2CO_2^-}}{C_{|\,Ag(NH_2CH_2CO_2)_2|^-}} = \frac{s'^2 \times C^2_{gly}}{(S_2)^2}.$$

En prenant pour le produit de solubilité s'^2 du bromure d'argent, la valeur $1{,}14.10^{-12}$, j'ai obtenu les résultats suivants, à la température de 30° :

C_{gly} .	N	N/2	N/4
S_2 . .	0,00236	0,00119	0,000595
$\frac{C_{gly}}{S_2}$.	424	420	420
E. . .	— 0,058 v.	— 0,036 v.	— 0,031 v.
a_{Ag^+}. .	10^{-10}	$1,8.10^{-10}$	$2,1.10^{-10}$
$K_{(30°)}$. .	$2,045.10^{-7}$	$2,02.10^{-7}$	$2,02.10^{-7}$

D'après l'étude de la solubilité de ClAg, la valeur moyenne de K est égale à $1,48.10^{-7}$. D'après celle de la solubilité de BrAg, la valeur moyenne de K est égale à $2,03.10^{-7}$. Ces différences s'expliquent. Dans le calcul de K, intervient le produit de solubilité des halogénures d'argent. Celui-ci est déterminé d'après des mesures de solubilité dans l'eau dont les résultats ne sont pas toujours très concordants, surtout dans le cas du bromure d'argent encore moins soluble que le chlorure.

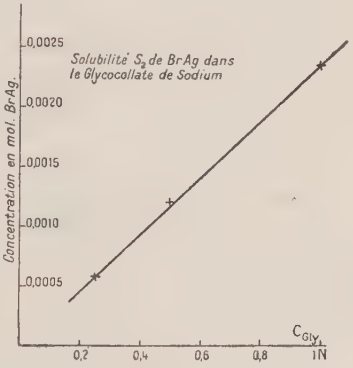

Fig. 11.

Le chlorure et le bromure d'argent sont solubles dans le glycocollate de sodium et forment le complexe $|\ Ag(NH_2CH_2CO_2)_2\ |^-$, et l'on a :

$$K_{(30°)} = \frac{C_{Ag^+} \times C^2_{NH_2CH_2CO_2^-}}{C_{|\ Ag(NH_2CH_2CO_2)_2\ |^-}} = 1,755 \times 10^{-7}.$$

Cette valeur de K est très voisine de celle déterminée par la méthode potentiométrique, dans l'étude du même complexe $K_{(19°)} = 1,78.10^{-7}$.

Ces mesures de solubilité corroborent les résultats de Mapara et Patel (6). Ces auteurs ont mesuré les quantités d'amino-acide nécessaires pour empêcher la formation de précipités insolubles, de ClAg, BrAg, IAg, et CrO_4Ag_2, au sein de différentes solutions de nitrate d'argent dans lesquelles les halogénures ou le chromate de potassium correspondants ont été ajoutés. Ils ont suggéré le processus suivant, dans le cas, par exemple, de l'iodure d'argent.

$$NH_2CH_2CO_2H + NO_3Ag \rightleftarrows NH_2CH_2CO_2Ag + NO_3H$$
$$NH_2CH_2CO_2Ag + NO_3H + IK \rightleftarrows NH_2CH_2CO_2K + IAg + NO_3H.$$

L'iodure d'argent se dissoudrait donc dans le glycocollate de potassium avec formation d'un sel complexe soluble.

4. — Complexes du glycocolle et de l'oxyde d'argent

D'après Noyes et Kohr, la solubilité assez faible de l'oxyde d'argent dans l'eau est mesurée à 25° par $2{,}16.10^{-4}$ (en molécules de AgOH par litre) ; cette solubilité croît dans des solutions de glycocolle et plus encore dans celles de glycocollate de sodium avec vraisemblablement formation de complexes.

J'ai mesuré successivement ces deux solubilités, en mettant l'oxyde d'argent, fraîchement préparé et encore humide (1), en contact avec les solutions d'acide aminé, à différentes concentrations. Les mesures ont été effectuées à la température de 30°.

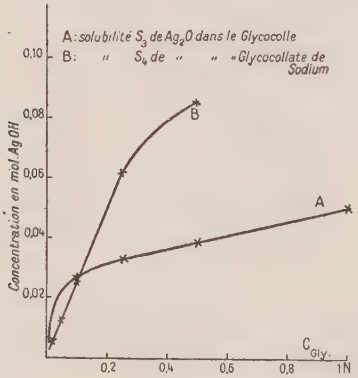

Fig. 12.

J'ai dosé l'argent dissous par la méthode gravimétrique habituelle, j'ai ajouté ClH en excès à la solution, préalablement acidifiée par NO_3H, le chlorure précipite, il est recueilli, pesé, suivant la technique classique. J'ai déterminé a_{Ag^+}, l'activité des ions Ag^+ libres, par la mesure de la f. e. m. de contact E entre une électrode d'argent et la solution considérée. Le *p*H des solutions a été mesuré avec une électrode de verre.

L'électrode à hydrogène, plus précise, n'a pu être utilisée dans des solutions de sel d'argent car ce métal est déplacé par l'hydrogène. La *figure 12* indique les solubilités S_3 et S_4 de l'oxyde d'argent (en molécules de AgOH par litre) en fonction respectivement de la concentration C_{gly} en glycocolle et en glycocollate de sodium.

Dans le cas du glycocolle, la courbe est rectiligne mais de pente très faible. J'ai obtenu les résultats suivants à la température de 30° :

C_{gly}	N	N/2	N/4	N/10
S_3	0,0501	0,0389	0,0335	0,0274
E	0,407 v.	0,414 v.	0,414 v.	0,413 v.
*p*H	6,3	6,45	6,75	7,5

Les résultats varient très peu avec la concentration de l'acide aminé et ne permettent pas de tirer des conclusions.

Tout au contraire, dans le cas du glycocollate de sodium, la courbe rectiligne possède une grande pente, ce qui laisse prévoir la forma-

(1) La quantité d'eau retenue dans le précipité d'oxyde d'argent n'influe pas sur le titre de la solution.

tion de sels complexes entre l'oxyde d'argent et l'acide aminé. Après avoir déterminé la solubilité S_4 de l'oxyde d'argent dans le glycocollate de sodium, j'ai mesuré a_{Ag^+} et le pH de la solution. J'ai obtenu les résultats suivants à la température de 30° :

C_{gly} . . .	N/4	N/10	N/20	N/50
S_4 . . .	0,0614	0,0258	0,0128	0,0054
$\frac{C_{gly}}{S_4}$ . .	4,07	3,88	3,91	3,70
pH. . .	12,12	11,70	11,25	10,95
E . . .	0,145 v.	0,177 v.	0,205 v.	0,231 v.
a_{Ag^+} . .	$1,9.10^{-7}$	$6,3.10^{-7}$	$1,86.10^{-7}$	5.10^{-6}

Les ions Ag^+ sont dissimulés dans le complexe.

Ainsi par exemple pour la solution de glycocollate de sodium N/10 :

$$a_{Ag^+} \text{ (mesuré)} = 6,3.10^{-7}$$

C_{Ag^+} (calculé en supposant tous les ions Ag^+ libres) $= 2,58.10^{-2}$.

Par analogie avec les résultats obtenus par la méthode potentiométrique avec le nitrate d'argent et par la méthode des solubilités avec les chlorure et bromure d'argent, nous pouvons tout d'abord penser à la formation du complexe $|\,Ag(NH_2CH_2CO_2)_2\,|^-$, toutefois les mesures de pH effectuées sur les solutions vont nous démontrer que ce cas diffère des précédents.

Si on envisage en effet la formation du complexe $|\,Ag(NH_2CH_2CO_2)_2\,|^-$ suivant la réaction :

$$AgOH + 2(NH_2CH_2CO_2Na) \rightleftarrows |\,Ag(NH_2CH_2CO_2)_2\,| + Na + NaOH$$

tous les ions oxhydrile sont libres et il est facile de calculer le pH de la solution.

Pour la solution de glycocollate de sodium N/10, on aura :

$C_{OH^-} = S_4 = 2,58.10^{-2}$.
pOH $= 1,59$.
pH (calculé) $= 14 - 1,59 = 12,41$.

Je donne le tableau des pH calculés pour les différentes concentrations en acide aminé, comparés à ceux des solutions d'oxyde d'argent dans le glycocollate de sodium (1) :

C_{gly}	N/4	N/10	N/20	N/50
pH (calculé) . . .	12,79	12,41	12,11	11,73
pH (mesuré) . . .	12,12	11,70	11,25	10,95

(1) Voici, à titre comparatif, le pH des solutions correspondantes de glycocollate de sodium 11,20, 11,10, 11, 10,95.

On peut expliquer la différence entre le pH de la solution d'oxyde d'argent dans le glycocollate de sodium et celui de la solution correspondante de glycocollate de sodium pur par une dissociation du complexe en ses constituants.

Il ressort de ce tableau que des ions OH^- sont dissimulés dans le complexe. Si on suppose en effet le groupement oxhydrile libre, le pH calculé est supérieur à celui des solutions d'oxyde d'argent dans le glycocollate de sodium.

Tout d'abord, supposons tous les ions OH^- complexés, le composé s'écrit :

$$\left| Ag^{(NH_2CH_2CO_2)_n}_{OH} \right| Na_n.$$

La détermination de n se déduit immédiatement. En effet, en présence d'oxyde d'argent solide, le produit de solubilité de l'oxyde reste constant :

$$C_{Ag^+} \times C_{OH^-} = s''^2.$$

D'autre part, pour des solutions de faible et moyenne dilution, la courbe de solubilité est rectiligne et passe par l'origine. On a donc la relation :

$$\frac{C_{gly}}{S_4} = A.$$

L'équation de la loi d'action de masse s'écrit :

$$K = \frac{C_{Ag^+} \times C_{OH^-} \times C^n_{NH_2CH_2CO_2^-}}{C\left| Ag^{(NH_2CH_2CO_2)_n}_{OH} \right|^{n-}} = \frac{s''^2 \times C^n_{NH_2CH_2CO_2^-}}{S_4}$$

puisque S_4 désigne la concentration du complexe.

On doit donc avoir :

$$\frac{C^n_{NH_2CH_2CO_2^-}}{S_4} = B.$$

D'où $n = 1$.

L'ion complexe est donc de la forme $\left| Ag^{(NH_2CH_2CO_2)}_{OH} \right|^-$, c'est un anion monovalent comme le complexe $| Ag(NH_2CH_2CO_2)_2 |^-$ précédemment étudié.

Calculons la constante d'équilibre K.

Pour la concentration N/4 en acide aminé, le calcul est le suivant ; confondant comme dans les cas antérieurs, concentrations et activités :

$$\log K = \log a_{Ag^+} + \log a_{OH^-} + \log \frac{C_{gly}}{S_4}$$

$$= \bar{7},28 + \bar{2},12 + 0,609 = \bar{8},009$$

$$K = 1,02 . 10^{-8}.$$

Tous les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

C_{gly} . . .	N/4	N/10	N/20	N/50
Log $\frac{C_{gly}}{S_4}$.	0,609	0,589	0,592	0,568
Log a_{Ag^+} .	$\overline{7},28$	$\overline{7},80$	$\overline{6},27$	$\overline{6},70$
Log a_{OH^-} .	$\overline{2},12$	$\overline{3},70$	$\overline{3},25$	$\overline{4},95$
Log K . .	$\overline{8},01$	$\overline{8},09$	$\overline{8},11$	$\overline{8},22$
K	$1,02.10^{-8}$	$1,23.10^{-8}$	$1,29.10^{-8}$	$1,65.10^{-8}$

Dans l'équation donnant K, C_{gly} et S_4 désignent des concentrations. La détermination des coefficients d'activité correspondants est impossible. J'ai admis que les solutions étaient suffisamment diluées pour supposer ces derniers voisins de l'unité et assimiler ainsi les concentrations aux activités.

De ce travail, on peut conclure que l'oxyde d'argent, dont la solubilité dans le glycocollate de sodium est assez importante, donne avec ce dernier le complexe $\left| Ag^{(NH_2CH_2CO_2)}_{OH} \right|^-$ et l'on a :

$$K_{(30°)} = \frac{C_{Ag^+} \times C_{OH^-} \times C_{NH_2CH_2CO_2^-}}{C\left| Ag^{(NH_2CH_2CO_2)}_{OH} \right|^-} = 1,30.10^{-8}.$$

Une réaction d'équilibre est à prévoir entre ce complexe et le composé $|Ag(NH_2CH_2CO_2)_2|^-$. Elle se produirait suivant le schéma :

$$\left| Ag^{(NH_2CH_2CO_2)}_{OH} \right|^- + NH_2CH_2CO_2^- \rightleftarrows |Ag(NH_2CH_2CO_2)_2|^- + OH^-$$

Comme tous les constituants du complexe sont déterminés, il est possible de calculer le produit de solubilité de l'oxyde d'argent. Il varie de $2,5.10^{-9}$ à $4,5.10^{-9}$ dans la série des mesures. On pouvait espérer des résultats plus constants, puisqu'on a déterminé directement des activités et non des concentrations. Les valeurs trouvées dans la littérature pour l'expression du produit de solubilité de l'oxyde d'argent varient aussi entre elles suivant la méthode utilisée. Ces valeurs décroissent de 4.10^{-8} et 8.10^{-8}, obtenus d'après les mesures de solubilité de l'oxyde d'argent dans l'eau (25) (26) à $3,2.10^{-8}$, tiré de l'étude des complexes de l'oxyde d'argent dans l'ammoniac (27), et même jusqu'à $1,93.10^{-8}$, $1,25.10^{-8}$ et $0,9.10^{-8}$ déterminés par des mesures de conductibilité ou de f. e. m. (28, 29).

L'électrode à hydrogène n'ayant pu être utilisée, j'ai dû employer pour effectuer les mesures une électrode de verre qui détermine les pH alcalins avec une certaine imprécision, en milieu sodique, ceci expliquerait en partie la divergence des résultats obtenus dans la détermination de s''^2.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES COMPLEXES DU GLYCOCOLLE ET DES SELS DE MERCURE

Introduction

Pour étudier les complexes du mercure, j'ai dû abandonner la méthode des solubilités, utile pour l'étude des sels insolubles, en raison du pouvoir mercuro-réducteur de la glycine, signalé par Sannié et Truhaut (30). Une solution de réactif nitro-mercurique, additionnée de lessive de soude, donne un précipité jaune d'oxyde mercurique, tandis qu'une même solution de réactif nitro-mercurique, additionnée et de soude et de glycocolle, produit un précipité blanc qui devient rapidement gris noir.

De même, le réactif de Nessler à l'iodo-mercurate de potassium additionné de soude et de glycocolle, est réduit lentement à froid, mais très rapidement à chaud.

J'ai été aussi obligée de renoncer à la méthode potentiométrique car une électrode de mercure réduirait les sels mercuriques en sels mercureux, et ces derniers ne se prêtent pas à des mesures de force électro-motrice à cause de leur insolubilité.

J'ai donc eu recours à la méthode plus générale des variations continues appliquée à l'absorption. Mais, même pour ces mesures, j'ai été gênée :

1° Par la propriété mercuro-réductrice, déjà mentionnée, de l'acide aminé en milieu alcalin ;

2° Par l'hydrolyse de certains sels de mercure en solution aqueuse (nitrate mercureux et nitrate mercurique), avec formation même de sels basiques (sulfate mercurique).

1. — Complexes du glycocolle et du chlorure mercurique

a) *Préliminaires.* — Il a déjà été mentionné que B. Vickery et W. G. Gordon (9) ont précipité des composés complexes en ajoutant des hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux à un mélange de sublimé et d'acide aminé. On prépare le composé glycocolle-chlorure mercurique-baryte par addition d'eau de baryte à une solution aqueuse de

glycine et de sublimé, dans le rapport moléculaire de 1 à 1,5 jusqu'à ce que le *p*H atteigne 9,8. On a alors une précipitation complète de l'acide aminé. Le composé, de couleur blanche, aurait la composition suivante (le rapport atomique de N étant pris arbitrairement égal à 2) :

$$Hg = 3{,}10 \qquad Cl = 1{,}24 \qquad Ba = 0{,}44$$

tandis qu'en substituant la soude à l'eau de baryte, on doit, en fin de réaction, ajouter de l'alcool pour obtenir la précipitation d'un sel complexe ; sa composition serait la suivante :

$$Hg = 3{,}23 \qquad Cl = 1{,}07 \qquad Na = 1{,}12.$$

B. Vickery et W. G. Gordon ne croient pas que ces préparations soient des corps homogènes, car le rapport des éléments n'a pu être formulé simplement.

J'ai essayé de reproduire le composé glycocolle-chlorure mercurique-baryte en dosant N, Hg et Ba par des méthodes qui seront indiquées ultérieurement, toutefois les résultats d'analyse diffèrent de ceux de Vickery et Gordon ; ce n'est pas surprenant car la composition du précipité, qui correspond à un mélange, doit subir facilement des modifications quand les conditions expérimentales varient un peu.

b) *Etude spectroscopique* (31). — Pour étudier systématiquement les complexes du glycocolle et du chlorure mercurique, en milieu alcalin, j'ai eu recours à la méthode des variations continues, appliquée à l'absorption de solutions de glycocollate de sodium et de sublimé. Les spectres ont été déterminés dans l'ultra-violet. Les solutions équimoléculaires ont donné des résultats très différents suivant la concentration. Avec des solutions N/5 et N/10 (1), on observe un maximum d'absorption très prononcé, pour 66 o/o de glycocollate de sodium, indépendamment de la longueur d'onde utilisée. Aux concentrations N/40, N/80 et N/160, la courbe des écarts avec la règle des mélanges passe par un maximum fixe, peu accentué, pour 33 o/o de glycocollate. Mais le spectrogramme présente 3 maxima d'absorption, respectivement pour 33 o/o, 50 o/o et 66 o/o de glycocollate, à la concentration intermédiaire N/20. Avec des solutions encore plus diluées N/250 et N/400, la courbe des écarts avec la loi d'additivité présente simultanément un maximum et un minimum pour 33 o/o et 66 o/o environ de chlorure. Aux concentrations encore plus faibles, l'absorption varie régulièrement avec la composition du mélange, aucun complexe ne se formerait plus dans la région spectrale étudiée.

(1) On ne peut opérer avec des solutions équimoléculaires plus concentrées, à cause de la faible solubilité du chlorure mercurique.

Les *figures 13 et 14* se rapportent aux solutions équimoléculaires N/10 et N/40 de chlorure mercurique et de glycocollate de sodium.

L'allure des spectrogrammes subit donc de grandes modifications avec la dilution, on peut supposer la formation de plusieurs complexes absorbants. Toutefois, dans le domaine de dilution N/40 à N/160, la composition reste indépendante à la fois de la concentration et de la longueur d'onde ; il se forme donc dans cet intervalle de concentration un seul complexe absorbant, correspondant à deux molécules de chlorure mercurique pour une de glycocollate de sodium.

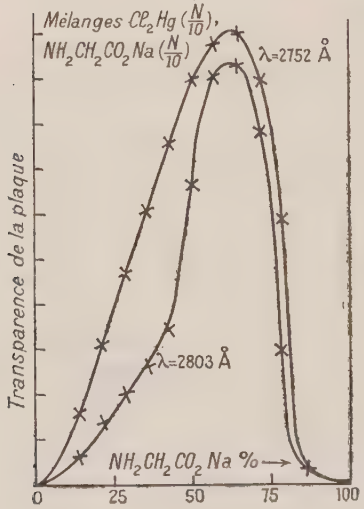

Fig. 13.

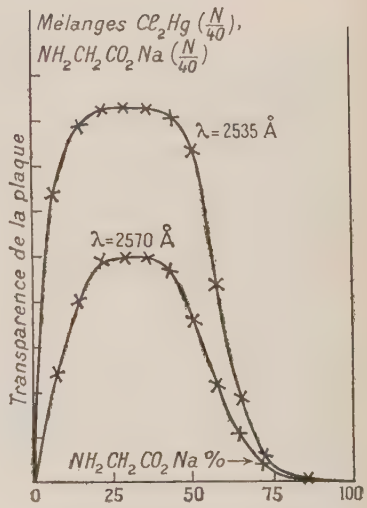

Fig. 14.

L'étude des solutions non équimoléculaires permet de calculer la constante de dissociation du complexe, et de contrôler les résultats obtenus avec les solutions équimoléculaires. On sait que le chlorure mercurique est très peu dissocié en solution, existant ainsi sous forme de molécules entières Cl_2Hg ; si on suppose une réaction d'addition, on peut écrire :

$$2Cl_2Hg + NH_2CH_2CO_2Na \rightleftarrows 2Cl_2Hg, NH_2CH_2CO_2Na \qquad (1)$$

Tandis que si on imagine une réaction de substitution, on a :

$$2Cl_2Hg + NH_2CH_2CO_2Na \rightleftarrows ClNa + ClH + (NH_2CH_2CO_2)Hg, Cl_2Hg \qquad (2)$$

Désignons par Γ et $\Gamma' = p\Gamma$ les concentrations en chlorure mercurique et en glycocollate de sodium. Mélangeons un volume x du second à un volume $1 - x$ du premier, et cherchons pour quelle

valeur de x la concentration Z du complexe dans la solution est maximum.

Si la relation (1) est exacte, la loi d'action de masse s'écrit :

$$C^2_{Cl_2Hg} \times C_{gly} = KZ.$$

D'autre part, les teneurs en sublimé et en glycocollate de sodium du mélange s'expriment par les deux relations :

$$\begin{aligned} \Gamma(1-x) &= C_{Cl_2Hg} + 2Z \\ p\Gamma x &= C_{gly} + Z. \end{aligned}$$

Pour obtenir la composition maximum, on doit écrire que la dérivée de Z par rapport à x est nulle. En dérivant les équations précédentes par rapport à x, et en éliminant successivement les inconnues, on arrive à :

$$K = \frac{\Gamma^2[(2p+1)x-1]^3}{(p-1)^2(1-3x)}.$$

Si au contraire (2) est vérifié, on écrit les trois équations :

$$\begin{aligned} C^2_{Cl_2Hg} \times C_{gly} &= K'Z^3 \\ \Gamma(1-x) &= C_{Cl_2Hg} + 2Z \\ p\Gamma x &= C_{gly} + Z. \end{aligned}$$

On obtient finalement :

$$K' = \frac{4[1-x(1+2p)]^3}{p^2(3x-1)^3}.$$

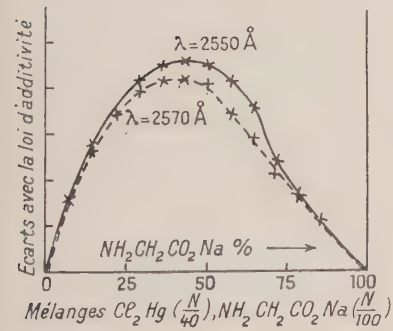

Fig. 15.

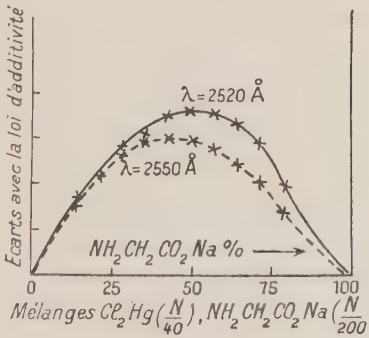

Fig. 16.

L'étude des solutions non équimoléculaires a été faite en opérant toujours avec un excès de chlorure mercurique, à peu près dans les limites de concentration où ce complexe seul serait absorbant.

Les *figures 15 et 16* se rapportent à des solutions non équimoléculaires de chlorure mercurique et de glycocollate de sodium.

L'expérience a donné, pour K, les résultats suivants :

Concentration en Cl_2Hg Γ	Concentration en $NH_2CH_2CO_2Na$ Γ′	p	Composition maximum x	K
1/40	1/100	0,4	0,428	$0,74.10^{-4}$
1/40	1/200	0,2	0,5	$0,53.10^{-4}$
1/80	1/250	0,32	0,407	$0,56.10^{-4}$
1/40	1/300	0,133	0,572	$0,61.10^{-4}$

Ces valeurs sont concordantes et voisines de $0,61.10^{-4}$, tandis que celles trouvées pour K′ sont inacceptables ; elles varient de 16 à 200.

Dans le calcul de K, n'interviennent pas les coefficients d'activité des molécules, on peut en effet supposer ces derniers voisins de l'unité pour des molécules non dissociées.

Dans l'intervalle de dilution N/40 à N/160 j'ai donc pu identifier un complexe absorbant $2Cl_2Hg$, $NH_2CH_2CO_2Na$, et la constante d'équilibre K est égale à $0,61.10^{-4}$.

Malgré la bonne concordance des résultats, il ne faut pas surestimer la précision de la méthode.

Evaluons l'erreur relative commise sur la constante d'équilibre :

$$\frac{dK}{K} = 3\left[\frac{2p+1}{((2p+1)x-1)} + \frac{1}{1-3x}\right]dx.$$

Pour les quatre expériences précédentes, $\frac{dK}{K}$ est respectivement égal à $75dx$, $51dx$, $188dx$ et $50dx$, ce qui donne une erreur de 50 o/o au moins sur la détermination de K.

Dans le domaine de concentration N/5 à N/10, un autre complexe absorbant se forme, moins riche en sublimé ; il correspond à une molécule de Cl_2Hg pour deux de $NH_2CH_2CO_2Na$; l'étude des mélanges non équimoléculaires, faite dans les limites de dilution où ce dernier complexe devrait être seul absorbant, et en opérant avec un excès de glycocollate n'a pu donner à la constante d'équilibre calculée des valeurs acceptables.

J'ai essayé de corroborer ces différents résultats par des mesures de conductibilité. J'ai employé la méthode des variations continues appliquée à la conductibilité de solutions de chlorure mercurique et de glycocollate de sodium, en suivant le procédé classique de Kohlrausch. J'ai utilisé des solutions équimoléculaires N/10, N/50 et N/100 de sublimé et de glycocollate de sodium et j'ai mesuré la conductibilité de leurs mélanges en proportion variable. La courbe des écarts avec la loi d'additivité, d'allure régulière, présente, pour ces trois concentrations, un maximum correspondant à 33 o/o du sublimé.

J'avais au préalable fait les vérifications suivantes ; les conducti-

bilités du glycocollate et du sublimé décroissent à peu près linéairement en fonction de la dilution ; le sublimé, très peu ionisé en solution aqueuse, a une conductibilité négligeable par rapport à celle du glycocollate. Si on additionne les deux conductibilités, mesurées séparément de façon à maintenir la concentration moléculaire totale constante, on obtient donc sensiblement une droite.

Le maximum observé dans l'étude du mélange glycocollate de sodium-chlorure mercurique et qui correspond à une molécule de Cl_2Hg pour deux de $NH_2CH_2CO_2Na$ est donc produit par un changement d'ionisation dû vraisemblablement à la formation de complexes. C'est un résultat qui a déjà été mis en évidence par les mesures spectrographiques.

En résumé, les méthodes physicochimiques ont donné, dans les limites de dilution N/40 à N/160, la formation d'un composé d'addition, $2Cl_2Hg$, $NH_2CH_2CO_2Na$, à partir de deux molécules de Cl_2Hg et d'une molécule de $NH_2CH_2CO_2Na$, et l'on a :

$$K = \frac{C^2_{Cl_2Hg} \times C_{NH_2CH_2CO_2Na}}{C_{2Cl_2Hg,\ NH_2CH_2CO_2Na}} = 0{,}61 . 10^{-4}$$

En solution plus concentrée se forme un autre complexe moins riche en sublimé, qui correspond à une molécule de Cl_2Hg pour deux de $NH_2CH_2CO_2Na$, mais il n'a pas été possible de mesurer sa stabilité.

c) *Remarques.* — J'ai essayé de préparer un composé du glycocollate de sodium et du chlorure mercurique en me plaçant dans les conditions optima de formation du complexe, identifié précédemment en milieu concentré.

J'ai tout d'abord utilisé des solutions concentrées des deux constituants, avec un grand excès de glycocollate de sodium. Le précipité obtenu, quand on ajoute de l'alcool au mélange, préalablement refroidi, est tout de suite réduit, tandis qu'avec des solutions équimoléculaires et en opérant de façon analogue, j'ai pu isoler un composé stable cristallisé et de couleur blanche. Le diagramme de Debye et Scherrer de ce sel est semblable à celui du chlorure mercureux, à l'exception de quelques raies faibles qu'on peut attribuer à des traces de glycocolle.

2. — Complexes du glycocolle et du bromure mercurique

Il m'a semblé intéressant d'étudier ensuite les complexes formés entre le glycocolle et le bromure mercurique.

La méthode des variations continues donne les résultats suivants :

avec des solutions équimoléculaires N/60, N/120 et N/240 (1), de glycocollate de sodium et de bromure mercurique, on observe un maximum d'absorption accentué pour 33 o/o de glycocollate, quelle que soit la longueur d'onde utilisée. Avec les solutions N/500, la courbe des écarts avec la loi d'additivité présente à la fois un maximum et un minimum.

Dans l'intervalle de dilution N/60 à N/240, la composition maximum reste indépendante à la fois de la concentration et de la longueur d'onde; il se forme donc, dans ces limites de concentration, un complexe absorbant qui correspond à deux molécules de Br_2Hg pour une de $NH_2CH_2CO_2Na$ *(fig. 17)*.

Comme précédemment, l'étude des mélanges non équimoléculaires a permis de calculer la constante d'équilibre K et de vérifier les résul-

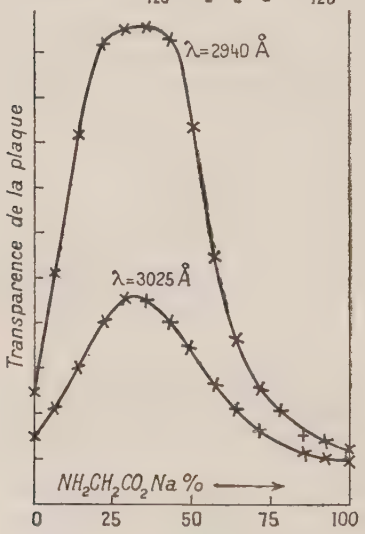

Fig. 17.

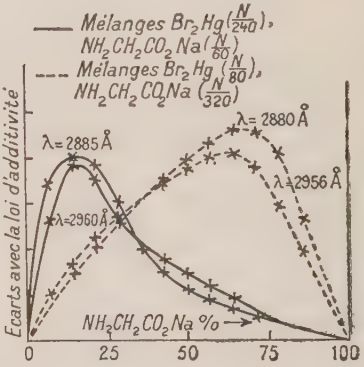

Fig. 18.

tats précédents. On peut envisager la formation d'un composé d'addition donné par la relation :

$$2Br_2Hg + NH_2CH_2CO_2Na \rightleftarrows 2Br_2Hg,\ NH_2CH_2CO_2Na$$

par analogie avec les résultats trouvés pour le complexe du chlorure mercurique.

La constante d'équilibre est donnée par la formule générale (7) :

$$K = \frac{\Gamma^2((2p+1)x-1)^3}{(p-1)^2(1-3x)}.$$

(1) On ne peut opérer avec des solutions équimoléculaires plus concentrées à cause de la très faible solubilité du bromure mercurique (10 fois moins soluble que le sublimé).

La *figure 18* se rapporte à des solutions non équimoléculaires de bromure mercurique et glycocollate de sodium.

L'expérience a donné, pour K, les résultats suivants :

Concentration en Br_2Hg Γ	Concentration en $NH_2CH_2CO_2Na$ Γ′	p	Composition maximum x	K
1/240	1/60	4	0,157	$2,27\ 10^{-7}$
1/180	1/60	3	0,178	$2,72.10^{-7}$
1/80	1/320	0,25	0,607	$2,26.10^{-7}$
1/80	1,240	0,33	0,55	$3,13.10^{-7}$

Les valeurs sont concordantes, aux erreurs d'expérience près, et sont voisines de $2,60.10^{-7}$.

Dans les limites de concentration N/60 à N/240, deux molécules de Br_2Hg réagissent sur une molécule de $NH_2CH_2CO_2Na$ pour donner un composé d'addition : $2Br_2Hg$, $NH_2CH_2CO_2Na$, et l'on a :

$$K = \frac{C^2_{Br_2Hg} \times C_{NH_2CH_2CO_2Na}}{C_{2Br_2Hg,\ NH_2CH_2CO_2Na}} = 2,6.10^{-7}.$$

3. — Composé du glycocolle et du sulfate mercurique

Il ne m'a pas été possible d'étudier, par une méthode physico-chimique, la formation de complexes entre le glycocolle et le sulfate mercurique, en raison : et du pouvoir réducteur du glycocolle, et de la formation de sels basiques dans une solution aqueuse de sulfate mercurique. Toutefois j'ai observé que le sulfate mercurique se dissolvait facilement à chaud dans une solution saturée de glycine en excès.

J'ai fait la préparation suivante :

4 g. de sulfate mercurique sont dissous dans 5 g. de glycocolle.

Des cristaux se déposent durant le refroidissement, ils sont filtrés sur un creuset en verre fritté, lavés à l'eau froide et séchés jusqu'à poids constant dans un dessiccateur à vide, sur SO_4H_2.

Méthode de dosage.

I. Pour doser le soufre dans ce composé, j'ai utilisé les deux méthodes suivantes :

a) J'ai simplement dissous le sel dans l'acide nitrique concentré, afin de détruire la matière organique, j'ai ajouté un peu de soude pour être en milieu légèrement acide. Le soufre est alors précipité à l'état de sulfate de baryum par la méthode classique.

b) J'ai utilisé la méthode de dosage du soufre dans les matières organiques, méthode mise au point par M. et Mme E. Kahane (32).

L'appareil utilisé est composé d'une fiole Kjeldahl sur laquelle est ajusté un barboteur en W. Ce barboteur est un tube quatre fois coudé dont les branches sont soufflées en olives. Une prise d'essai de 0,1 à 0,2 g. de substance exactement pesée est introduite dans la fiole pour être dissoute dans l'acide nitrique. On ajoute alors 0,5 cm^3 d'anhydride iodique à 10 o/o, puis 2 cm^3 d'un mélange de deux parties d'acide perchlorique et d'une partie d'acide nitrique Le produit est chauffé, le barboteur servant alors de condenseur, l'attaque perchlorique est terminée quand l'ébullition se fait tranquillement et que le liquide est incolore. En renversant le barboteur, on élimine par ébullition l'eau et l'acide nitrique. On précipite alors le soufre à l'état de sulfate de baryum, en ajoutant du chlorure de baryum à la solution préalablement additionnée de quelques gouttes d'une solution à 10 o/o de sulfate d'hydrazine et ajustée à un *p*H légèrement acide.

Ces deux méthodes de dosage donnent des résultats qui diffèrent de moins de 3 o/o.

II. — *Dosage du mercure.* — J'ai dissous le composé organique dans une solution acide, et j'ai ajouté une lessive de soude jusqu'au virage alcalin. L'oxyde mercurique formé est dissous avec un peu de cyanure de potassium ; on fait alors passer SH_2 à refus, puis on ajoute de l'acétate d'ammonium et on chauffe la solution jusqu'à ce que l'ammoniaque soit presque éliminée. Le précipité de sulfure mercurique est lavé à l'eau chaude, puis à l'eau chlorhydrique chaude, enfin à l'eau, et séché jusqu'à poids constant. J'ai obtenu de bons résultats qui diffèrent de moins de 1 o/o.

III. — *Dosage de l'azote aminé par la méthode Kjeldahl.* — On détruit la substance organique par l'acide sulfurique concentré et l'azote se transforme quantitativement en sulfate d'ammonium dont on peut facilement, par distillation, faire dégager l'ammoniaque qu'on dose ensuite.

J'ai obtenu les résultats d'analyse suivants :

Hg	58,8 o/o 59,2 o/o	N (aminé)	3,77 o/o 3,63 o/o	SO_4^-	14,15 o/o 14,60 o/o

En faisant varier les proportions des constituants, on obtient le même sel. Toutefois, quand la glycine est en excès par rapport au sulfate mercurique, on n'observe plus de précipitation à froid mais on note une réduction au bout de quelques heures.

Les rapports atomiques sont les suivants :

$$\frac{Hg}{N} = 1,11 \qquad \frac{Hg}{SO_4} = 1,97.$$

Ce composé s'écrit vraisemblablement :

$$(NH_2CH_2CO_2)_2Hg,\ SO_4Hg.$$

Ce sel est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau chaude. Il est stable et ne s'altère pas, même superficiellement avec le temps. Le diagramme Debye et Scherrer du composé :

$$(NH_2CH_2CO_2)_2Hg,\ SO_4Hg$$

diffère de ceux du glycocolle, du sulfate mercureux et du sulfate mercurique.

On obtient donc le même sel que Bernardi (10), mais dans des conditions différentes. Ce dernier a dissous 2,96 g. de sulfate mercurique en poudre dans une solution aqueuse à l'ébullition, contenant 1,5 g. de glycocollate de mercure. En refroidissant la solution, il a observé la formation d'aiguilles blanches brillantes, insolubles dans les solvants ordinaires ; ces aiguilles anhydres correspondent à la formule $(NH_2CH_2CO_2)_2Hg,\ SO_4Hg$.

4. — Composé du glycocolle et de l'acétate mercurique

J'ai pu isoler un composé cristallisé de glycocolle et d'acétate mercurique. J'ai fait la préparation suivante :

Dans une solution saturée de 10 g. de glycine, j'ai dissous à la température ordinaire le même poids d'acétate mercurique : un produit blanc, cristallisé en aiguilles, se sépare presque instantanément. Ce sel a été isolé, filtré, lavé à l'eau froide et séché jusqu'à poids constant, comme dans l'étude précédente.

Méthode de dosage. — J'ai dosé le groupe acétyl par la méthode de Friedrich et Rapoport. L'appareil est constitué par deux ballons A et B reliés par un réfrigérant. Le ballon réactionnel A, est muni de deux tubulures, sur l'une est ajusté un capillaire, l'autre permet d'introduire les produits. Le ballon récepteur B, qui plonge dans la glace, est relié à une trompe à vide.

La prise d'essai de 0,1 à 0,2 g. de substance exactement pesée est introduite dans le ballon A, puis on y ajoute 1 cm^3 d'acide paratoluène sulfonique à 25 o/o. Ce ballon est mis sur un bain-marie, à faible ébullition. Quand le temps de saponification est écoulé, on siphonne l'eau du bain et on la remplace par de l'eau froide. On fait alors le vide maximum dans le ballon B, et on règle le débit gazeux en ouvrant progressivement la pince située au-dessus du capillaire, afin d'avoir deux bulles par seconde dans le ballon B. Puis on chauffe le ballon A au bain-marie, à une température de 50° à 60°. La plus grande partie du liquide étant distillée, on porte le bain à

l'ébullition pendant quelques minutes. On arrête le chauffage et on siphonne l'eau du bain. Puis on fait une deuxième distillation en prenant les mêmes précautions que précédemment. On arrête le chauffage et on rétablit la pression normale. On rince le réfrigérant, les eaux de lavage étant ajoutées au distillat. On chauffe le distillat à l'ébullition pendant cinq secondes pour chasser l'anhydride carbonique.

Quand la solution est refroidie, on ajoute 1 g. d'iodure de potassium, 1 à 2 cm^3 d'iodate de potassium à 4 o/o. On laisse à l'obscurité 1/2 h. et on titre l'iode libéré par l'hyposulfite de sodium jusqu'à teinte jaune pâle et après addition d'empois d'amidon on décolore la solution.

J'ai obtenu les résultats d'analyse suivants :

Hg { 54,2 o/o / 54,7 o/o N(aminé) { 7,02 o/o / 6,98 o/o $CH_3CO_2^-$: 7,45 o/o

En faisant varier les proportions des constituants, on obtient le même sel. J'ai noté dans un essai préliminaire que le précipité a subi une réduction, après avoir été en contact quelques heures avec la solution-mère.

Les rapports atomiques sont les suivants :

$$\frac{Hg}{N} = 0{,}544 \qquad \frac{Hg}{CH_3CO_2^-} = 2{,}16.$$

Comme ce composé a les réactions du mercure bivalent, il peut s'écrire :

$$(CH_3CO_2)_2Hg,\ 3(NH_2CH_2CO_2)_2Hg,\ 2NH_2CH_2CO_2H.$$

Ce sel est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau chaude ; il s'altère avec le temps, bien que conservé à l'abri de la lumière et de l'humidité. Son spectre de rayons X se distingue de celui du glycocolle et de celui de l'acétate mercurique.

Il est à rapprocher du précipité :

$$\begin{matrix} CH_2 - COO \\ | \\ NH - COO \end{matrix} \!\!> Hg,\ HgO$$

obtenu par Neuberg et Kerb à partir d'acétate mercurique et de glycocolle, après neutralisation de la fonction acide de l'ampholyte.

CHAPITRE V

DISCUSSION

Le glycocolle ne donne des complexes avec les sels d'argent et de mercure qu'en milieu alcalin. Ce résultat est en plein accord avec ceux de Pawelka, Pauli et Goigner, Leuthard, Lieben, Haarmann, Vickery et Gordon qui ont étudié les complexes d'amino-acides ou de protéines avec différents métaux.

Ces complexes, formés en solution aqueuse, correspondent soit à des composés d'addition, soit à des composés de substitution du glycocollate de sodium et du sel neutre. Les complexes d'argent et de mercure ont des formules différentes, mais il est à noter qu'ils n'ont pas été étudiés dans les mêmes conditions.

Pour les composés de l'argent, les méthodes d'investigation sont caractérisées par le fait que le complexe n'est formé qu'en présence d'un grand excès de glycocollate de sodium. Les mesures ont donc été faites à un *p*H sensiblement constant, voisin de 11, qui paraît très favorable à la formation de complexes puisque la figure 5, qui donne les variations de a_{Ag^+} en fonction du *p*H, indique précisément une zone de complexité maximum à partir de *p*H = 10,5.

L'étude des sels de mercure, par la méthode des variations continues, a été abordée avec des solutions équimoléculaires. Le *p*H n'est plus constant au cours des mesures ; par exemple pour le système chlorure mercurique-glycocollate de sodium N/40, le *p*H des différents mélanges s'étage depuis 3,91 pour le sublimé jusqu'à 10,8 pour le glycocollate.

Si les complexes identifiés dans ce travail sont formés avec du glycocollate de sodium, on doit néanmoins signaler que les mesures d'absorption, effectuées sur des solutions neutres mais concentrées de glycine, mettent aussi en évidence la formation de complexes, mais le phénomène, reproductible dans un domaine de concentration restreint, n'a pu faire l'objet d'une étude.

Pour des solutions équimoléculaires N et N/2 de glycocolle et de nitrate d'argent, on observe un maximum d'absorption fixe pour 50 o/o environ de sel neutre; ce maximum disparaît à une plus grande dilution, tandis que pour des solutions équimoléculaires N/5 et N/10 de glycine et de chlorure mercurique, l'abscisse

du maximum d'absorption observé varie avec la longueur d'onde utilisée, et le maximum disparaît à plus faible concentration.

On peut essayer d'expliquer la formation des complexes du glycocolle en milieu alcalin en s'appuyant sur l'hypothèse de l'ion amphotère. En milieu acide, la glycine forme le cation $^{+}NH_3CH_2CO_2H$ dont la fonction acide et le groupe NH_2 sont complètement inactifs. En milieu neutre, elle est presque entièrement dissociée en ions mixtes $^{+}NH_3CH_2CO_2^{-}$ et le métal ne peut approcher que de CO_2^{-} le seul groupement agissant; tandis qu'aux pH basiques, elle forme l'anion $NH_2CH_2CO_2^{-}$, le métal peut alors être lié à la fois à CO_2^{-} et NH_2 l'azote prenant des valences supplémentaires. On obtient ainsi une combinaison stable, un véritable complexe, semblable, de par sa structure, aux complexes internes des amino-acides avec Cu, Co, Cr, où le métal est lié à l'oxygène du groupe carboxyle par une valence principale et à l'azote du groupement aminé par une valence secondaire.

CONCLUSION

En milieu alcalin, le glycocolle peut donner des complexes imparfaits avec les sels d'argent et de mercure. Pour les sels d'argent, l'étude a été menée par différentes méthodes : mesures de potentiel, de solubilité ou d'absorption. Toutefois le domaine d'investigation a été limité à cause de la réduction, en milieu alcalin, du sel d'argent, à partir d'une certaine concentration.

J'ai étudié les complexes du glycocollate de sodium, successivement avec le nitrate, le chlorure, le bromure et l'oxyde d'argent. Les méthodes employées et l'étude des différents sels utilisés s'accordent pour mettre en évidence la formation de l'anion complexe monovalent (1) $|\,Ag(NH_2CH_2CO_2)_2\,|^{-}$ dont la stabilité est mesurée par :

$$K_{(19^\circ)} = \frac{C_{Ag^+} \times C^2_{NH_2CH_2CO_2^-}}{C_{|\,Ag(NH_2CH_2CO_2)_2\,|^-}} = 1{,}78\ 10^{-7}\ (2).$$

Par les mesures de solubilité de l'oxyde d'argent, j'ai décelé le complexe $\left|\,Ag\begin{matrix}(NH_2CH_2CO_2)\\ OH\end{matrix}\,\right|^{-}$ vraisemblablement en équilibre avec le complexe $|\,Ag(NH_2CH_2CO_2)_2\,|^{-}$ et l'on a :

$$K_{(30^\circ)} = \frac{C_{Ag^+} \times C_{OH^-} \times C_{NH_2CH_2CO_2^-}}{C_{\left|\,Ag\begin{matrix}NH_2CH_2CO_2\\ OH\end{matrix}\,\right|^-}} = 1{,}30 . 10^{-8}.$$

(1) L'atome de sodium n'est pas dissimulé dans le complexe.

(2) Cette valeur de K est tirée des mesures potentiométriques et je la tiens comme l'expression la plus exacte de la constante d'équilibre, car les résultats des mesures de solubilité sont peu précis.

Les méthodes utilisées pour les sels d'argent n'ont pu être employées pour l'étude des sels de mercure ; la méthode potentiométrique a été écartée car il n'a pas été possible de trouver une électrode appropriée et celle des solubilités ne convenait pas à cause du pouvoir réducteur du glycocolle en présence des sels de mercure.

Toutefois, la méthode des variations continues, appliquée à l'absorption, a été utilisée avec succès pour l'étude des chlorure et bromure mercuriques. J'ai pu ainsi identifier deux complexes absorbants :

$$2Cl_2Hg,\ NH_2CH_2CO_2Na$$
$$2Br_2Hg,\ NH_2CH_2CO_2Na$$

et l'on a :

$$K = \frac{C^2_{Cl_2Hg} \times C_{NH_2CH_2CO_2Na}}{C_{2Cl_2Hg,\ NH_2CH_2CO_2Na}} = 0{,}61 \cdot 10^{-4}$$

$$K = \frac{C^2_{Br_2Hg} \times C_{NH_2CH_2CO_2Na}}{C_{2Br_2Hg,\ NH_2CH_2CO_2Na}} = 2{,}60 \cdot 10^{-7}.$$

Ces complexes seraient comparables, par leur formule, aux composés mercuri-ammoniés, mX_2Hg, nNH_3.

Le complexe du bromure mercurique est plus stable que celui du sublimé, conformément à une règle qui a pu être énoncée pour les complexes halogénés.

Deux composés cristallisés du glycocolle ont été isolés à partir de sulfate et d'acétate mercurique, ils s'écrivent :

$$SO_4Hg,\ (NH_2CH_2CO_2)_2Hg$$
$$(CH_3CO_2)_2Hg,\ 3(NH_2CH_2CO_2)_2Hg,\ 2NH_2CH_2CO_2H.$$

La composition de ces sels n'implique pas la formule des complexes qui se formeraient en solution.

En s'appuyant sur l'hypothèse de l'ion amphotère, on peut essayer d'expliquer la formation de complexes en milieu alcalin. Le glycocolle existe sous forme de l'anion $NH_2CH_2CO_2^-$, ce qui permet à l'ion métal de se lier à la fois à CO_2^- et NH_2 ; on obtient ainsi des complexes assez stables. Il est à prévoir que les amino-acides, à double fonction acide, ou à double fonction amine, donneraient plus facilement des complexes que le glycocolle, la stabilité de ces complexes croissant avec le nombre de liaisons.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Pfeiffer et ses collaborateurs, *Z. physio. Chem.*, 1912, **81**, 329 ; 1913, **85**, 1 ; 1916, **97**, 128 ; 1924, **133**, 180 ; 1924, **135**, 16 ; *Ber.*, 1915, **48**, 1041, 1289, 1938.
(2) J. B. Boussingault. — *Ann. Chim. Phys.*, 1841, **1**, 257.
(3) E. N. Horsford. — *Ann.*, 1846, **60**, 1.
(4) K. Kraut. — *Ann.*, 1891, **266**, 292.
(5) E. G. Pawelka. — *Z. Elektrochemie*, 1924, **30**, 180.
(6) H. M. Mapara et A. M. Patel. — *Kolloïd. Z.*, 1933, **63**, 291.
(7) R. M. Keefer et H. G. Reiber. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 689.
(8) V. Dessaignes. — *Ann. Chim.*, 1852, **34**, 143.
(9) H. Ley et H. Kissel. — *Ber.*, 1899, **32**, 1357.
(10) A. Bernardi. — *Gazz. chim. ital.*, 1914, **44**, 257.
(11) C. Neuberg et J. Kerb. — *Biochem. Z.*, 1912, **40**, 498.
(12) H. B. Vickery et W. G. Gordon. — *J. Biologic. Chem.*, 1933, **103**, 543.
(13) W. Haarmann. — *Biochem. Z.*, 1941, **309**, 13 et 1943, **314**, 1.
(14) W. Pauli et J. Matula. — *Biochem. Z.*, 1917, **80**, 187.
E. Goigner et W. Pauli. — *Biochem. Z.*, 1931, **235**, 271.
(15) D. H. Carroll et D. Hubbard. — *Bureau of Standards*, 1931, **7**, 811.
(16) M. Machebœuf et M. Viscontini. — *C. R.*, 1944, **218**, 977.
(17) F. Lieben. — *J. biologic. Chem.*, 1945, **157**, 627.
(18) F. Leuthard. — *Helv. Chim. Acta*, 1932, **15**, 540.
(19) H. S. Simms. — *J. phys. Chem.*, 1928, **32**, 1121.
(20) I. Greenwald. — *J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 378.
(21) S. Dubois. — *C. R.*, 1947, **224**, 113.
(22) G. Bodlander et R. Fittig. — *Z. physik. Chem.*, 1902, **39**, 597.
(23) P. Job. — *C. R.*, 1923, **176**, 442.
(24) P. Job. — *C. R.*, 1925, **180**, 928.
(25) A. A. Noyes et D. A. Kohr. — *Z. physik. Chem.*, 1902, **42**, 336.
(26) G. Rebières. — *Bull. Soc. Chem.*, 1915, **17**, 309.
(27) R. Abegg et A. J. Cox. — *Z. physik. Chem.*, 1903, **46**, 1.
(28) W. Bottger. — *Z. physik. Chim.*, 1903, **46**, 521.
(29) H. T. S. Britton et R. A. Robinson. — *Trans. Faraday Soc.*, 1932, **28**, 539.
(30) Ch. Sannié et R. Truhaut. — *C. R.*, 1933, **196**, 65.
(31) S. Dubois. — *C. R.*, 1946, **222**, 900.
(32) E. et M. Kahane. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 280.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude de la distribution des charges dans une molécule de protéine.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 mars 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

JEAN CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1949, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1022, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 1080. — 6-1949.